

**RESIST MATERIAL AND MICRO-FABRICATION METHOD**

**Publication number:** JP2003315988

**Publication date:** 2003-11-06

**Inventor:** KOCHIYAMA AKIRA; ARAYA KATSUHISA

**Applicant:** SONY CORP

**Classification:**

**- international:** *G03F7/004; G03F7/16; G11B7/26; H01L21/027; G03F7/004; G03F7/16; G11B7/26; H01L21/02; (IPC1-7): G03F7/004; G03F7/16; H01L21/027*

**- European:** G03F7/004B2; G11B7/26M; Y01N4/00

**Application number:** JP20020297893 20021010

**Priority number(s):** JP20020297893 20021010; JP20020046029 20020222

**Also published as:**



EP1477847 (A1)  
WO03071356 (A1)  
US7344822 (B2)  
US7175962 (B2)  
US2008171290 (A1)

more >>

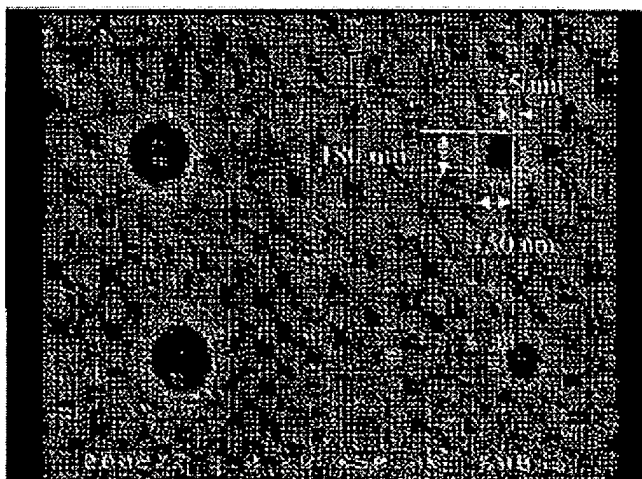
**Report a data error here**

**Abstract of JP2003315988**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To materialize micro-fabrication of high resolution without using costly irradiation apparatus for electron beams, ion beams, etc.

**SOLUTION:** A resist layer including the incomplete oxide of transition metal like W or Mo is patterned to prescribed shapes by selectively exposing and developing the layer. The incomplete oxide of the transition metal described above refers to a compound deviated to a direction where the oxygen content is lower than that of the stoichiometric composition meeting the valence that the transition metal can take, i.e., the compound having the oxygen content in the incomplete oxide of the transition metal lower than the oxygen content of the stoichiometric composition meeting the valence that the transition metal can take.

**COPYRIGHT:** (C)2004,JPO



---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



## RESIST MATERIAL AND MICRO-FABRICATION METHOD

Description of corresponding document:  
**EP1477847**

[Translate this text](#)

### Technical Field

[0001] The present invention relates to inorganic resist materials and nanofabrication methods with the resist materials and, particularly, to a resist material and a nanofabrication method allowing high-precision nanofabrication with an exposure source over ultraviolet to visible light region.

### Background Art

[0002] The latest lithography for nanofabrication in, for example, semiconductors, optical devices, and magnetic devices requires patterning precision on the order of tens of nanometers or less. To achieve such high-precision patterning, intensive development has been made in various fields such as light sources, resist materials, and steppers.

[0003] Effective approaches to enhance the dimensional precision of nanofabrication include use of shorter wavelengths and convergent electron or ion beams in an exposure source. However, short-wavelength exposure sources and convergent electron or ion beam irradiation sources are so expensive that these sources are unsuitable for providing less expensive devices.

[0004] To enhance the dimensional precision of machining with the same exposure source as that in exposure apparatuses currently in use, other approaches have been proposed such as improvements in illumination methods and use of a special mask referred to as a phase shift mask. Further approaches have been attempted which include methods with a multilayer resist or an inorganic resist.

[0005] An exposure method has generally been employed which involves organic resists such as novolac resists and chemically amplified resists with ultraviolet light as an exposure source. Organic resists, which are versatile, have extensively been used in the field of lithography. However, their large molecular weight results in an unclear pattern at the boundary between exposed and unexposed areas. This is disadvantageous from the viewpoint of enhancing the precision of nanofabrication.

[0006] In contrast, inorganic resists, which have a low molecular weight, provide a clear pattern at the boundary between exposed and unexposed areas, and have the possibility of achieving high-precision nanofabrication compared to organic resists. For example, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 30 (1991), p. 3246 introduces a nanofabrication method with, for example, MoO<sub>3</sub> or WO<sub>3</sub> as a resist material and ion beams as an exposure source; and Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35 (1996), p. 6673 introduces a method with SiO<sub>2</sub> as a resist material and electron beams as an exposure source. Furthermore, SPIE, Vol. 3424 (1998), p. 20 introduces a method with chalcogenide glass as a resist material and 476 and 532 nm lasers and ultraviolet light from a mercury-xenon lamp as exposure sources.

[0007] The use of electron beams as an exposure source can be combined with many kinds of inorganic resist materials, as described above, while only chalcogenide has been reported as a material corresponding to ultraviolet or visible light. The reason is that inorganic resist materials proposed other than chalcogenide that are transparent to ultraviolet or visible light have significantly low absorbance, which is unsuitable for practical use.

[0008] Chalcogenide has the advantage of allowing ultraviolet or visible light and therefore exposure apparatuses currently in use, but has the problem of containing some agents harmful to humans, such as Ag<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Ag-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, and Ag<sub>2</sub>Se-GeSe.

[0009] On the other hand, photolithography with ultraviolet or visible light are extensively applied to the manufacture of various devices such as semiconductor devices, such as dynamic random access memory

(DRAM), flash memory, central processing units (CPUs), and application specific ICs (ASICs); magnetic devices, such as magnetic heads; displays, such as liquid crystal displays, electroluminescent (EL) displays, and plasma display panels (PDPs); optical devices, such as optical recording media and optical modulation elements. Examples of these devices are compact discs (CD, which is a registered trademark), which are read-only optical discs as typified by DVDs. The structure of an optical disc will be described below.

[0010] An optical disc essentially includes an optically transparent substrate of, for example, polycarbonate, which has a main surface with a fine irregular pattern of, for example, pits and grooves representing information signals. The main surface is covered with a thin reflective film of a metal such as aluminum, which is further covered with a protective film.

[0011] Such a fine irregular pattern on the optical disc is formed with a stamper having a high-precision fine irregular pattern through a process of transferring the pattern onto the substrate faithfully and readily. A method for preparing the stamper will be described below.

[0012] For example, a glass substrate with a sufficiently smooth surface is disposed on a rotating platform. A photoresist, which is photosensitive, is applied onto the glass substrate rotating at a predetermined rotational speed. The rotation spreads the photoresist over the glass substrate, so that the glass substrate is entirely spincoated. The photoresist is exposed to recording laser light in a predetermined pattern to form a latent image corresponding to information signals. The photoresist is then developed with a developer to remove an exposed or unexposed area, thereby providing a resist master with the predetermined irregular pattern of the photoresist. Metal is further deposited on the irregular pattern of the resist master by a process such as electroplating to transfer the irregular pattern to the metal. The metal, which is a stamper, is separated from the resist master.

[0013] The stamper is used to duplicate a large number of substrates made of thermoplastic resin, such as polycarbonate, by known transferring processes such as injection molding. Each of the substrates is then covered with, for example, a reflective film and a protective film to complete an optical disc.

[0014] The capacity of information recordable on the optical disc depends on the density of pits or grooves that can be formed. In other words, the capacity of information recordable on the optical disc depends on the fineness of the irregular pattern formed by cutting, namely, exposing a resist layer to laser light to form a latent image.

[0015] For example, a stamper for read-only DVDs (DVD-ROMs) has a spiral pit string with a minimum pit length of 0.4  $\mu\text{m}$  and a track pitch of 0.74  $\mu\text{m}$ . An optical disc 12 cm in diameter, produced with a stamper as a mold, has an information capacity of 4.7 GB per side.

[0016] Production of optical discs with such a structure requires a resist master prepared by a lithography process using a laser with a wavelength of 413 nm and an objective lens with a numerical aperture (NA) of approximately 0.90 (for example, 0.95).

[0017] With the current rapid progress in information and communication technology and image-processing technology, optical discs as described above are facing the task of achieving a recording capacity several times higher than the current capacity. For example, next-generation optical discs with a diameter of 12 cm, an extension of digital videodiscs, are required to attain an information capacity of 25 GB per side by conventional signal processing. To meet this requirement, the minimum pit length and track pitch of the optical discs must be reduced to approximately 0.17  $\mu\text{m}$  and 0.32  $\mu\text{m}$ , respectively.

[0018] The minimum pit length  $P$  ( $\mu\text{m}$ ) in exposure is represented by equation (1) below:

$$(1) P = K \cdot \lambda / \text{NA}$$

where  $\lambda$  ( $\mu\text{m}$ ) represents the wavelength of the light source; NA represents the numerical aperture of the objective lens; and K represents a proportional constant.

[0019] The wavelength  $\lambda$  of a light source and the numerical aperture NA of an objective lens are parameters depending on the specification of a laser apparatus. The proportional constant K is a parameter depending on a combination of the laser apparatus and the resist layer.

[0020] In the production of the above optical discs, such as DVDs, setting the wavelength to 0.413  $\mu\text{m}$  and the numerical aperture NA to 0.90 leads to a minimum pit length of 0.40  $\mu\text{m}$ , then providing a

proportional constant  $K$  of 0.87 from equation (1) above.

[0021] In general, a shorter laser wavelength is effective to achieve the fine pit described above. That is, in the case of the same proportional constant  $K$  and, for example,  $NA=0.95$ , a light source with a laser wavelength  $\lambda$  of 0.18  $\mu\text{m}$  is required to provide the minimum pit length of approximately 0.17  $\mu\text{m}$ , which is necessary for high-density optical discs with a recording capacity of 25 GB per side.

[0022] The wavelength of 0.18  $\mu\text{m}$  required in this case is shorter than a wavelength of 193 nm of an ArF laser, which is being developed as a light source for next-generation semiconductor lithography. An exposure apparatus achieving such a short wavelength requires special optical components, such as the lens, as well as a special laser as a light source, thus becoming extremely expensive. In increasing the optical resolution to address nanofabrication, an approach based on a shorter exposure wavelength  $\lambda$  and a larger numerical aperture  $NA$  is quite unsuitable for production of inexpensive devices due to the following reason: this approach inevitably requires the replacement of the exposure apparatuses currently in use with expensive exposure apparatuses because the exposure apparatus in use cannot keep up with the advances in nanofabrication.

[0023] The present invention is proposed to solve such conventional problems. An object of the present invention is to provide a resist material allowing high-precision nanofabrication without an expensive irradiating apparatus using, for example, electron beams or ion beams. Another object of the present invention is to provide a nanofabrication method allowing finer processing with exposure apparatuses currently in use and the resist material.

#### Disclosure of Invention

[0024] As described above, completely oxidized transition metals such as  $\text{MoO}_3$  and  $\text{WO}_3$  are conventionally used as a resist material. These metals, however, present difficulty in nanofabrication by exposure with ultraviolet or visible light because these metals are transparent to ultraviolet or visible light to exhibit significantly low absorption.

[0025] As a result of study on this problem, the present inventors have found the possibility of applying transition metal oxides to a resist material and a nanofabrication method. When the oxygen content of a transition metal oxide even slightly deviates from the stoichiometric oxygen content, the oxide absorbs a large amount of ultraviolet or visible light, which changes the chemical characteristics of the oxide. This change increases the proportional constant  $K$  in equation (1) above to reduce the minimum pit length  $P$ .

[0026] The resist material according to the present invention has been invented based on the above knowledge. The resist material includes an incompletely oxidized transition metal having an oxygen content lower than the stoichiometric oxygen content corresponding to a possible valence of the transition metal.

[0027] The nanofabrication method according to the present invention includes the steps of depositing a resist layer of a resist material including an incompletely oxidized transition metal having an oxygen content lower than the stoichiometric oxygen content corresponding to a possible valence of the transition metal on a substrate; exposing the resist layer selectively; and developing the resist layer to be patterned into a predetermined form.

[0028] The incompletely oxidized transition metal herein is defined as a compound having an oxygen content deviated to a lower content than the stoichiometric oxygen content corresponding to a possible valence of the transition metal. In other words, the compound has an oxygen content lower than the stoichiometric oxygen content corresponding to a possible valence of the transition metal.

[0029] An incomplete oxide containing plural kinds of transition metals probably have a crystal structure in which one transition metal atoms are partially replaced with the other transition metal atoms. Such an oxide is determined to be incomplete according to whether the transition metals have oxygen contents lower than their possible stoichiometric oxygen contents.

[0030] The incompletely oxidized transition metal used as the resist material of the present invention absorbs ultraviolet or visible light to allow exposure without a special exposure source using, for example, electron beams or ion beams. Furthermore, the incompletely oxidized transition metal is a low molecular

metal to provide a clearer boundary between unexposed and exposed areas than a polymeric organic resist. This transition metal can be used as a resist material to provide a high-precision resist pattern.

#### Brief Description of the Drawings

Fig. 1 is a block diagram of an exposure apparatus used in a nanofabrication method according to the present invention.

Fig. 2 is a characteristic diagram indicating the relationship between the irradiation power of a light source for exposure and the difference in etching rate between exposed and unexposed areas in exposing a resist layer of a resist material of the present invention.

Figs. 3A to 3C are characteristic diagrams showing examples of irradiation patterns in the exposure process. Figs. 3A and 3B show examples of irradiation pulses; Fig. 3C shows an example of continuous light.

Figs. 4A to 4D are schematic sectional views illustrating the relevant part of a two-layer resist process. Fig. 4A illustrates the step of depositing first and second resist layers; Fig. 4B illustrates the step of patterning the first resist layer; Fig. 4C illustrates the step of etching the second resist layer; and Fig. 4D illustrates the step of removing the first resist layer.

Fig. 5 is a photograph observed by SEM and showing a developed resist layer of incompletely oxidized tungsten.

Fig. 6 is a photograph observed by SEM and showing a developed resist layer of incompletely oxidized molybdenum.

Fig. 7 is a process chart of producing an optical disc by a nanofabrication method according to the present invention.

Fig. 8 is a photograph observed by SEM and showing a developed resist layer of incompletely oxidized tungsten and molybdenum.

Fig. 9 is a photograph showing a pit pattern on a surface of an optical disc with a recording capacity of 25 GB produced in Example 3.

Figs. 10A to 10C are photographs showing the signal evaluation of the optical disc with a recording capacity of 25 GB produced in Example 3.

#### Best Mode for Carrying Out the Invention

[0032] A resist material and a nanofabrication method according to the present invention will now be described in detail with reference to the drawings.

[0033] The resist material according to the present invention is an incompletely oxidized transition metal. Herein the incompletely oxidized transition metal is defined as a compound having an oxygen content deviated to a lower content from the stoichiometric oxygen content corresponding to a possible valence of the transition metal. In other words, the incompletely oxidized transition metal is defined as a compound having an oxygen content lower than the stoichiometric oxygen content corresponding to a possible valence of the transition metal.

[0034] The oxidized transition metal will now be exemplified by chemical formula  $\text{MoO}_3$ . When the oxidation state of the chemical formula  $\text{MoO}_3$  is represented by composition  $\text{Mo}_{1-x}\text{O}_x$ ,  $x=0.75$  indicates a complete oxide whereas  $0 < x < 0.75$  indicates an incomplete oxide having an oxygen content lower than the stoichiometric oxygen content.

[0035] Some transition metals can form oxides with different valences. For such metals, the present invention is limited to incompletely oxidized transition metals having an actual oxygen content lower than the stoichiometric oxygen content corresponding to the possible valences of the transition metals. For example, molybdenum oxide is most stable in the trivalent state ( $\text{MoO}_3$ ) described above, and can also be present in the monovalent state ( $\text{MoO}$ ). When  $\text{MoO}$  is represented by composition  $\text{Mo}_{1-x}\text{O}_x$ ,  $0 < x < 0.5$  indicates an incomplete oxide having an oxygen content lower than the stoichiometric oxygen content. The valences of the transition metal oxides can be analyzed with commercially available analytical instruments.

[0036] These incompletely oxidized transition metals absorb ultraviolet or visible light to change their chemical characteristics by the irradiation of ultraviolet or visible light. This change causes selectivity in the resist, that is, a difference in etching rate between exposed and unexposed areas during the developing step, although the resist is an inorganic resist (this will be described below in detail). In addition, particles in a resist material film of an incompletely oxidized transition metal are so small as to provide a clear pattern at the boundary between exposed and unexposed areas, resulting in high resolution.

[0037] The incompletely oxidized transition metals change their characteristics as a resist material according to the degree of oxidation. Thus, the optimum degree of oxidation may be selected in each case. For example, an incompletely oxidized transition metal having an oxygen content much lower than the stoichiometric oxygen content of the transition metal oxidized completely has disadvantages such as higher irradiation power for the exposure step and a longer developing time. Therefore, the incompletely oxidized transition metal preferably has an oxygen content slightly lower than the stoichiometric oxygen content of the transition metal oxidized completely.

[0038] Examples of transition metals for the resist material include Ti, V, Cr, Mn, Fe, Nb, Cu, Ni, Co, Mo, Ta, W, Zr, Ru, and Ag. Among these, Mo, W, Cr, Fe, and Nb are preferable. Furthermore, Mo and W are more preferable in that significant changes occur by ultraviolet or visible light.

[0039] In the present invention, the incomplete oxide may contain one, two, three or more transition metals, or another element except transition metals. In particular, the incomplete oxide preferably contains plural kinds of metal elements.

[0040] When the incomplete oxide contains not only one but also two or three or more transition metals, the incomplete oxide probably has a crystal structure in which one transition metal atoms are partially replaced with the other transition metal atoms. Such an oxide is determined to be incomplete according to whether the transition metals have oxygen contents lower than their possible stoichiometric oxygen contents.

[0041] Available elements except transition metals include Al, C, B, Si, and Ge, and at least one of these elements can be used. A combination of two or more kinds of transition metals or addition of an element other than transition metals provides an incompletely oxidized transition metal containing smaller crystal particles. This forms a clearer boundary between exposed and unexposed areas, leading to significant increases in resolution and exposure sensitivity.

[0042] The above resist materials may be prepared by sputtering in an Ar+O<sub>2</sub> atmosphere with a target containing a predetermined transition metal. For example, the flow rate of O<sub>2</sub> into a chamber is set to 5% to 20% of the total gas flow rate, and the gas pressure is set to 1 to 10 Pa, which are employed in normal sputtering.

[0043] Next, a nanofabrication method using the above resist materials will be described.

[0044] The nanofabrication method of the present invention, for example, includes the steps of depositing a resist material of an incompletely oxidized transition metal on a substrate to form a resist layer; exposing the resist layer selectively; and developing the resist layer to form a predetermined pattern. An example will now be described in which the nanofabrication method of the present invention is applied to a cutting step of a resist master for optical discs. Of course, the nanofabrication method of the present invention is not limited to the following example and is also applicable to nanofabrication of various electronic devices such as semiconductor devices, optical devices, displays, and magnetic devices.

#### [Step of Forming Resist Layer]

[0045] A resist layer of an incompletely oxidized transition metal is deposited on a sufficiently smooth surface of a substrate. Depositing methods include, for example, sputtering in an argon-oxygen atmosphere using a sputtering target of an elemental transition metal. This method can control the degree of oxidation of an incompletely oxidized transition metal by changing the concentration of oxygen gas in a vacuum atmosphere. An incompletely oxidized transition metal containing two or more kinds of transition metals may be deposited by sputtering while the substrate is constantly rotated over different kinds of sputtering targets to mix the different transition metals. The individual charging powers of the sputtering targets can be changed to control the mixture ratio.

[0046] In addition to the above sputtering in an oxygen atmosphere using a metal target, a resist layer of an incompletely oxidized transition metal may be deposited by sputtering in a normal argon atmosphere using a target of an incompletely oxidized transition metal containing a desirable amount of oxygen.

[0047] Furthermore, a resist layer of an incompletely oxidized transition metal can readily be deposited by evaporation, as well as sputtering.

[0048] The substrate may be composed of, for example, glass, plastic such as polycarbonate, silicon, alumina-titanium carbide, or nickel.

[0049] The resist layer may have any thickness. For example, the resist layer may have a thickness within the range of 10 to 80 nm.

#### [Step of Exposing Resist Layer]

[0050] The substrate covered with a resist layer (hereinafter referred to as a resist substrate 1) is disposed on a turntable 11 of an exposure apparatus showed in Fig. 1 such that the surface having the resist layer faces upward.

[0051] This exposure apparatus has a beam source 12, which emits, for example, laser light capable of exposing the resist layer. The laser light is focused through a collimator lens 13, a beam splitter 14, and an objective lens 15 to be incident on the resist layer of the resist substrate 1. The light reflected by the resist substrate 1 is then focused through the beam splitter 14 and a focusing lens 16 onto a separate photodetector 17. The separate photodetector 17 detects the light reflected by the resist substrate 1 to generate focus error signals 18 from the detection results and send the focus error signal 18 to a focus actuator 19. The focus actuator 19 controls the vertical position of the objective lens 15. The turntable 11 has a feed mechanism (not shown in the drawing), which can precisely change the exposure position of the resist substrate 1. A laser drive circuit 23 controls the beam source 12 according to data signals 20, reflected light intensity signals 21, and tracking error signals 22 to perform exposure or focusing. A spindle motor control system 24 is provided on the central axis of the turntable 11. The spindle motor control system 24 determines the optimum spindle rotational speed according to the radial position of the optical system and a desired linear velocity to control the spindle motor.

[0052] In the conventional step of exposing a resist layer of an organic resist, focusing on the resist layer is not performed with a light source for exposure itself. An organic resist has chemical characteristics that change continuously by exposure; even weak light for focusing is unnecessarily reflected to expose the organic resist layer. Therefore, focusing is performed with an additional light source insensitive to an organic layer, for example, a red light source with a wavelength of 633 nm. The conventional exposure apparatus for organic resists, including two light sources of different wavelengths, requires an optical system for separating light beams of different wavelengths, and thus has drawbacks such as extreme complexity and higher costs. Moreover, in the conventional exposure apparatus for organic resists, the resolution of the focus error signals for vertical position control of the objective lens is proportional to the wavelength of the light source for detection (for example, a wavelength of 633 nm). The conventional exposure apparatus, therefore, cannot provide a resolution as yielded by the light source for exposure, thus precluding high-precision and stable focusing.

[0053] On the other hand, an inorganic resist material of the present invention exhibits a steep change in chemical characteristic by exposure, as shown in Fig. 2, which indicates the relation between the irradiation power of the light source for exposure and the difference in etching rate between exposed and unexposed areas (contrast). In other words, an exposure source does not unnecessarily expose the inorganic resist in irradiation power below an irradiation threshold power  $P_0$  at which the exposure starts, even if the irradiation is repeated. This permits focusing with an exposure source of irradiation power below  $P_0$ . The nanofabrication method of the present invention, therefore, eliminates use of the optical system for separating laser beams of different wavelengths to offer a low-cost exposure apparatus and high-precision focusing corresponding to the exposure wavelength, thus leading to precise nanofabrication. In addition, the inorganic resist material of the present invention, which is not exposed by weak light below the irradiation threshold power  $P_0$ , does not need to block ultraviolet light from room lighting, unlike normal processes for organic resists.



[0054] After focusing light below the irradiation threshold power  $P_0$  as described above, the turntable 11 is moved to a desired radial position. In this case, the turntable 11 is moved to change the exposure position on the resist substrate 1 while the position of the optical system including the objective lens 15 is fixed across the plane. Alternatively, the position of the optical system may be changed while the turntable 11 holding the resist substrate 1 is fixed.

[0055] The beam source 12 emits laser light while the turntable 11 is rotated to expose the resist layer. This exposure forms a latent image of fine irregularities, which is a spiral groove in recording discs, by moving the rotating turntable 11 continuously at a low rate across the radius of the resist substrate 1. In optical discs, meandering irregular pits and grooves for information data are formed as the latent image of fine irregularities. For production of discs having concentric tracks, such as magnetic hard discs, the turntable 11 or the optical system is moved stepwise not continuously.

[0056] Under the above settings, the beam source 12 emits pulsed or continuous light having a desired power not less than the irradiation threshold power  $P_0$  and corresponding to pits or grooves according to information data to expose the resist layer sequentially from a desired position of the resist substrate 1. Examples of the pulsed light are shown in Figs. 3A and 3B; an example of the continuous light is shown in Fig. 3C.

[0057] The resist materials of incompletely oxidized transition metals according to the present invention undergo a change in chemical characteristic by irradiation of ultraviolet or visible light having the irradiation threshold power  $P_0$  or more to produce selectivity, that is, a difference in etching rate to alkali or acid between exposed and unexposed areas.

[0058] As the irradiation power decreases, a shorter and narrower pit can be formed, although extremely low irradiation power closing to the irradiation threshold power impairs stable pattern formation. Therefore, the exposure requires the optimum irradiation power in each case.

[0059] The present inventors actually confirmed that the selectivity was provided by a combination of the resist material of the present invention and exposure using a red semiconductor laser with a wavelength of 660 nm and a mercury lamp with peaks at wavelengths of about 185 nm, 254 nm, and 405 nm to form a fine pit pattern.

#### [Step Of Developing Resist Layer]

[0060] After the pattern exposure, the resist substrate 1 is developed to form a resist master for optical discs. This resist master has fine irregularities of pits and grooves corresponding to the predetermined exposure pattern.

[0061] In development, a wet process using a liquid such as acids or alkalis provides the selectivity. The liquid can be properly selected depending on, for example, the purpose, application, and apparatus. Examples of alkaline developers for the wet process include a tetramethylammonium hydroxide solution and inorganic alkaline aqueous solutions containing, for example, KOH, NaOH, and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; examples of acid developers for the wet process include hydrochloric acid, nitric acid, sulfuric acid, and phosphoric acid. In addition to the wet process, the present inventors confirmed that development can be achieved through a dry process such as plasma etching or reactive ion etching (RIE) by controlling the kinds and mixing ratio of gases.

[0062] A method for controlling the exposure sensitivity will now be described. For example, in terms of composition  $\text{W}1\text{-xO}_x$ , a transition metal oxide represented by chemical formula  $\text{WO}_3$  exhibits high exposure sensitivity for a range of  $0.1 < x < 0.75$ , wherein  $x=0.1$  indicates a critical value which causes disadvantages such as a larger irradiation power necessary for the exposure step and a longer time for development. The highest exposure sensitivity is achieved by  $x$  in the range of about 0.4 to 0.7.

[0063] In terms of composition  $\text{Mo}1\text{-xO}_x$ , a transition metal oxide represented by chemical formula  $\text{MoO}_3$  exhibits high exposure sensitivity for a range of  $0.1 < x < 0.75$ , wherein  $x=0.1$  indicates a critical value which causes disadvantages such as a larger irradiation power necessary for the exposure step and a longer time for development. The highest exposure sensitivity is achieved by  $x$  in the range of about 0.4 to 0.7.

[0064] In terms of composition  $\text{Mo}_{1-x}\text{O}_x$ , a transition metal oxide represented by chemical formula  $\text{MoO}$  exhibits high exposure sensitivity for a range of  $0.1 < x < 0.5$ , wherein  $x=0.1$  indicates a critical value which causes disadvantages such as a larger irradiation power necessary for the exposure step and a longer time for development.

[0065] Higher exposure sensitivity of a resist material has advantages such as a lower irradiation power for the exposure and a shorter exposure time corresponding to the pulse width or linear velocity. However, excessively high sensitivity has disadvantages such as unnecessary exposure during the focusing and adverse effects from the lighting environment in the process room. Therefore, the optimum exposure sensitivity is selected depending on the purpose in each case. Not only changing the oxygen content but also adding another transition metal to an incompletely oxidized transition metal is effective in controlling the exposure sensitivity of the resist material according to the present invention. For example, addition of Mo to  $\text{W}_{1-x}\text{O}_x$  improves the exposure sensitivity by about 30%.

[0066] The exposure sensitivity can be controlled by not only changing the composition of a resist material but also selecting the material for the substrate or performing pre-exposure treatment on the substrate. In fact, a study was performed on the difference in exposure sensitivity between different kinds of substrates using quartz, silicon, glass, and plastic (polycarbonate) as the substrate. The study confirmed that the exposure sensitivity depends on the kind of substrate and, specifically, the order of the sensitivity is silicon, quartz, glass, and plastic. This order corresponds to that of thermal conductivity; a substrate with lower thermal conductivity exhibits higher exposure sensitivity. This is because a substrate with lower thermal conductivity causes a larger increase in temperature during the exposure and thus a large change in the chemical characteristics of the resist material.

[0067] Examples of the pre-exposure treatment include forming an intermediate layer between a substrate and a resist layer, heat treatment, and ultraviolet light irradiation treatment.

[0068] In particular, for substrates with high thermal conductivity, such as a silicon wafer of single crystal silicon, the exposure sensitivity can be properly improved by forming an intermediate layer with relatively low thermal conductivity on the substrate. This is because the intermediate layer improves the thermal charge of the resist material during the exposure. Materials suitable for the intermediate layer with low thermal conductivity include amorphous silicon, silicon dioxide ( $\text{SiO}_2$ ), silicon nitride ( $\text{SiN}$ ), and alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). The intermediate layer may be formed by sputtering or other evaporation processes.

[0069] Another substrate is made of quartz, is coated with an ultraviolet curable resin having a thickness of 5  $\mu\text{m}$  by spin coating, and is irradiated with ultraviolet light to cure the liquid resin. The substrate was observed to have higher exposure sensitivity than an untreated quartz substrate. This can also be explained by the fact that the ultraviolet curable resin has thermal conductivity as low as that of a plastic material.

[0070] Furthermore, the exposure sensitivity may be improved by pre-exposure treatment such as heat treatment and ultraviolet light irradiation. This is because the pre-exposure treatment, incompletely and to some extent, change the chemical characteristics of the resist material of the present invention.

[0071] As described above, incompletely oxidized transition metal resists have a variety of characteristics determined by, for example, material compositions, development conditions, and the selection of a substrate. Furthermore, a two-layer resist process is outstandingly effective for extending a range of applications as a resist material. An outline of the two-layer resist process will now be described with reference to Figs. 4A to 4D.

[0072] Referring to Fig. 4A, a second resist layer 32 is deposited on a substrate 31, and then a first resist layer 30 of an incompletely oxidized transition metal according to the present invention is deposited on the second resist layer 32. The second resist layer 32 is made of a material that provides significantly high selectivity to the incompletely oxidized transition metal of the first resist layer 30.

[0073] Referring to Fig. 4B, the first resist layer 30 is exposed and developed to be patterned.

[0074] Referring to Fig. 4C, the second resist layer 32 is etched through the mask pattern of the first resist layer 30 under etching conditions of high selectivity to transfer the pattern of the first resist layer 30 to the second resist layer 32.

[0075] Referring to Fig. 4D, the first resist layer 30 is finally removed to complete the patterning of the second resist layer 32.

[0076] In applying a two-layer resist process to the present invention, for example, substantially infinite selectivity will be yielded between a first resist layer of an incompletely oxidized transition metal and a second resist layer by, for example, RIE or plasma etching using a fluorocarbon gas, quartz as a substrate, and a transition metal, such as Cr, as the second resist layer.

[0077] The nanofabrication method of the present invention, as described above, uses resist materials of the above incompletely oxidized transition metals. This results in the advantage that exposure can be carried out by a combination of an inorganic resist and ultraviolet or visible light. These inorganic resists are quite different from conventional ones in that the conventional inorganic resists cannot be combined with ultraviolet or visible light as an exposure source because the conventional inorganic resists are optically transparent to ultraviolet or visible light, and therefore require an expensive exposure apparatus such as an electron beam or ion beam apparatus.

[0078] Moreover, the nanofabrication method uses ultraviolet or visible light having a high drawing speed to greatly reduce the time required for exposure as compared to nanofabrication methods using the conventional inorganic resists and electron beams.

[0079] Furthermore, the nanofabrication method uses the inorganic resist materials of incompletely oxidized transition metals to provide a clear pattern at the boundary between exposed and unexposed areas, thereby achieving high-precision nanofabrication. In addition to this, in exposure, the nanofabrication method permits focusing by an exposure source itself, leading to high resolution.

[0080] To form a fine pattern, as described above, the nanofabrication method of the present invention employs an approach to decrease the proportional constant  $K$  in the relation represented by  $P=K \cdot \lambda / NA$ . This approach is different from the conventional approach to achieve nanofabrication at a shorter exposure wavelength  $\lambda$  and a larger numerical aperture  $NA$  of the objective lens. This approach allows formation of a finer pattern using exposure apparatuses currently in use. Specifically, the present invention allows the proportional constant  $K$  to be below 0.8 and the minimum nanofabrication cycle  $f$  of a workpiece to be reduced as follows:  
 $f < 0.8 \lambda / NA$

[0081] The present invention, therefore, achieves the provision of inexpensive devices allowing direct use of exposure apparatuses currently in use as well as finer processing.

[Examples]

[0082] Examples of the present invention will now be described according to the experimental results.

<EXAMPLE 1>

[0083] In Example 1, a resist master for optical discs was prepared with incompletely oxidized trivalent tungsten as a resist material.

[0084] A resist layer of incompletely oxidized tungsten was uniformly deposited on a glass substrate having a sufficiently smooth surface by sputtering. The sputtering was carried out with elemental tungsten as a sputtering target in an argon-oxygen mixed atmosphere, of which the oxygen gas concentration was changed to control the degree of oxidation of the incompletely oxidized tungsten.

[0085] The deposited resist layer was analyzed with an energy dispersive X-ray spectrometer (EDX) to give  $x=0.63$  in terms of composition  $W_{1-x}O_x$ , wherein the resist layer was 40 nm thick; and the dependence of the refractive index on the wavelength was measured by spectroellipsometry.

[0086] The substrate covered with the resist layer was disposed on the turntable in the exposure apparatus shown in Fig. 1. The resist layer was irradiated with a laser having an irradiation power below the irradiation threshold power while the turntable was rotated at a predetermined rotational speed. The vertical position of the objective lens was adjusted with an actuator so that the laser was focused on the resist layer.

[0087] While the optical system was fixed, the resist layer was moved together with the turntable to a desired radial position by the feed mechanism provided on the turntable and was irradiated to be exposed with pulsed light corresponding to pits according to information data. The exposure was carried out while the rotating turntable was moved continuously and slightly across the radius of the resist substrate, where the exposure wavelength was 0.405 nm; the numerical aperture NA of the exposure optical system was 0.95; the linear velocity during the exposure was 2.5 m/s; and the irradiation power was 6.0 mW.

[0088] After the exposure, the resist substrate was developed through a wet process with an alkaline developer. In the developing step, the resist substrate was developed in the alkaline developer while ultrasonic waves were applied to ensure the uniformity of etching. The developed substrate was sufficiently washed with pure water and isopropyl alcohol and then was dried by, for example, an air blast to finish the process. A tetramethylammonium hydroxide solution was used as the alkaline developer and the developing time was set to 30 minutes.

[0089] Fig. 5 shows a developed resist pattern, which was observed with a scanning electron microscope (SEM). In Fig. 5, pits correspond to the exposed areas and are concave with respect to the unexposed area of the resist layer. This shows that the resist material of incompletely oxidized tungsten functions as a positive resist. Namely, in the resist layer of incompletely oxidized tungsten, the etching rate at the unexposed area was lower than that at the exposed areas so that the unexposed area of the resist layer substantially kept the deposited thickness after the development. In contrast, the exposed areas of the resist layer were removed by etching to reveal the surface of the glass substrate at these areas.

[0090] The minimum pit size of the four pits shown in Fig. 5 was 0.15  $\mu\text{m}$  wide and 0.18  $\mu\text{m}$  long. This shows that the nanofabrication method using the resist material according to the present invention significantly increases resolution compared with the conventional organic resists, which probably have a pit width of 0.39  $\mu\text{m}$ . In addition, Fig. 5 shows that the edges of the pits are very clear.

[0091] Furthermore, the width and length of the pits after the development varied with the irradiation power and pulse width of the exposure source.

#### <EXAMPLE 2>

[0092] In Example 2, a resist master for optical discs was prepared with incompletely oxidized trivalent molybdenum as a resist material.

[0093] Example 2 employed nearly the same process as Example 1 except that molybdenum was used as a sputtering target. Through the process, a resist layer of incompletely oxidized molybdenum was deposited on a glass substrate, was exposed, and was developed to form pits, as shown in Fig. 6. The deposited resist layer was analyzed with an EDX to give  $x=0.59$  in terms of composition  $\text{Mo}_{1-x}\text{O}_x$ .

[0094] In contrast with incompletely oxidized tungsten, the resist layer of the incompletely oxidized molybdenum forms pits at exposed areas, which are convex with respect to an unexposed area, as shown in Fig. 6. This is because the incompletely oxidized molybdenum functions as a negative resist to the tetramethylammonium hydroxide solution.

#### <COMPARATIVE EXAMPLE 1>

[0095] In Comparative Example 1, a resist master for optical discs was prepared with completely oxidized trivalent tungsten as a resist material.

[0096] A resist layer of completely oxidized tungsten was deposited on a glass substrate by sputtering. The deposited resist layer was analyzed with an EDX to give  $x=0.75$  in terms of composition  $\text{W}_{1-x}\text{O}_x$ . In this

connection, electron diffraction analysis using a transmission electron microscope revealed that the crystalline state of incompletely oxidized monovalent tungsten was amorphous before exposure.

[0097] This resist layer was exposed at irradiation power equivalent to that in Examples 1 and 2 or sufficiently high irradiation power. However, the resist layer did not provide selectivity more than 1, thus failing to form a desired pit pattern. That is, the completely oxidized tungsten, optically transparent to the exposure source, had low absorption, which precluded the chemical changes of the resist material.

#### <COMPARATIVE EXAMPLE 2>

[0098] In Comparative Example 2, a resist master for optical discs was prepared with completely oxidized trivalent molybdenum as a resist material.

[0099] A resist layer of completely oxidized molybdenum was deposited on a glass substrate by sputtering. The deposited resist layer was analyzed with an EDX to give  $x=0.75$  in terms of composition  $W1-xOx$ .

[0100] This resist layer was exposed at irradiation power equivalent to that in Examples 1 and 2 or sufficiently high irradiation power. However, the resist layer did not provide selectivity more than 20.1, failing to form a desired pit pattern. That is, the completely oxidized molybdenum, optically transparent to the exposure source as well as the completely oxidized tungsten, had low absorption, which precluded the chemical changes of the resist material.

#### <EXAMPLE 3>

[0101] In Example 3, a resist master for optical discs was prepared with incompletely oxidized trivalent tungsten and molybdenum as resist materials, and an optical disc was finally prepared. Fig. 7 shows an outline of the preparation process.

[0102] An amorphous silicon intermediate layer 101 having a thickness of 80 nm was uniformly deposited on a substrate 100 of a silicon wafer by sputtering. A resist layer 102 of incompletely oxidized tungsten and molybdenum was further uniformly deposited on the substrate 100 by sputtering (Fig. 7(a)). The sputtering was performed in an argon atmosphere with a sputtering target of incompletely oxidized tungsten and molybdenum. The deposited resist layer was analyzed with an EDX to give 80:20 in the ratio of tungsten to molybdenum contained in the deposited incompletely oxidized tungsten and molybdenum, and 60 atomic percent in oxygen content. The resist layer had a thickness of 55 nm. Electron diffraction analysis by a transmission electron microscope revealed that the crystalline state of the incompletely oxidized monovalent tungsten and molybdenum were amorphous before exposure.

[0103] In subsequent steps including exposure of the resist layer, a resist master 103 for optical discs was prepared as in Example 1 except for exposure conditions (Fig. 7(b) and (c)). The exposure conditions in Example 3 are as follows: exposure wavelength: 0.405 nm; numerical aperture NA of exposure optical system: 0.95; modulation: 17 PP; pit length: 112 nm; track pitch: 320 nm; linear velocity during exposure: 4.92 m/s; exposure irradiation power: 6.0 mW; writing: simplified writing, the same as that for phase change discs.

[0104] Fig. 8 shows an example of the resist master for optical discs after development, which was observed by SEM. The resist material of incompletely oxidized tungsten and molybdenum functioned as a positive resist. Fig. 8 shows that pits correspond to exposed areas and are concave with respect to the unexposed area of the resist layer. The length (diameter) of the pits formed was about 130 nm. This pit length is below the minimum pit length of 170 nm (0.17  $\mu m$ ), which is required for a high-density optical disc with a recording capacity of 25 GB per side. The resist pattern had pits of the same shape at constant pitches of 300 nm in the pit line direction and 320 nm in the track direction, showing that pits can be formed stably.

[0105] A metal nickel film was then deposited on the surface having the irregular pattern of the resist-patterned master by electroplating (Fig. 7(d)). The resist master was separated from the film, which was subjected to a predetermined process to provide a stamper 104 for molding (Fig. 7(e)). The stamper 104

had the same irregular pattern as that of the resist master.

[0106] The stamper for molding was used to duplicate a resin disc 105 of polycarbonate, which is a thermoplastic resin, by injection molding (Fig. 7(f)). The irregular surface of the resin disc was then covered with a reflective film 106 of AL alloy (Fig. 7(h)) and a protective film 107 with a thickness of 0.1 mm to form an optical disc 12 cm in diameter (Fig. 7(i)). The above steps of producing the optical disc using the resist master were the known art.

[0107] Fig. 9 shows an example of a pit pattern observed by SEM on a surface of the above optical disc. The pit pattern included pits such as ones with a length of 150 nm and linear ones with a width of 130 nm, which corresponded to the actual signal pattern. This indicates that the optical disc had a recording capacity of 25 GB.

[0108] An eye pattern of RF signals was then read out from the above optical disc under the following conditions:

tracking servo: push-pull method

modulation: 17 PP

pit length: 112 nm

track pitch: 320 nm

readout linear velocity: 4.92 m/s

readout irradiation power: 0.4 mW

Fig. 10 shows the signal evaluation of the eye pattern.

[0109] The eye pattern as read out (Fig. 10A) was processed by conventional equalization to provide an eye pattern (Fig. 10B) showing a jitter value of 8.0%, and processed by limit equalization to provide an eye pattern (Fig. 10C) showing a jitter value of 4.6%. These sufficiently low values are satisfactory results in practice for a ROM disc having a recording capacity of 25 GB.

#### Industrial Applicability

[0110] As is obvious from the above description, the resist material according to the present invention is made of an incompletely oxidized transition metal that absorbs ultraviolet or visible light. The resist material, therefore, allows exposure with exposure apparatuses currently in use, which use ultraviolet or visible light as an exposure source. Furthermore, the incompletely oxidized transition metal, having a small molecular size, is used as a resist material to provide an excellent edge pattern, permitting high-precision patterning.

[0111] Accordingly, the nanofabrication method using such a resist material can simultaneously achieve the provision of inexpensive devices and finer processing:

---

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

## RESIST MATERIAL AND MICRO-FABRICATION METHOD

Claims of corresponding document: **EP1477847**

Translate this text

1. A resist material comprising an incompletely oxidized transition metal having an oxygen content lower than the stoichiometric oxygen content corresponding to a possible valence of the transition metal.
2. The resist material according to claim 1, wherein the resist material comprises an amorphous inorganic material including the oxide.
3. The resist material according to claim 1, wherein the transition metal comprises at least one of Ti, V, Cr, Mn, Fe, Nb, Cu, Ni, Co, Mo, Ta, W, Zr, Ru, and Ag.
4. The resist material according to claim 3, wherein the incompletely oxidized transition metal is trivalent and  $0 < x < 0.75$  in terms of composition  $A_{1-x}O_x$ , wherein A is a transition metal.
5. The resist material according to claim 4, wherein the transition metal comprises Mo or W.
6. The resist material according to claim 1, wherein the incompletely oxidized transition metal further contains an element other than transition metals.
7. The resist material according to claim 6, wherein the element other than transition metals comprises at least one of Al, C, B, Si, and Ge.
8. A nanofabrication method comprising the steps of depositing a resist layer of a resist material including an incompletely oxidized transition metal having an oxygen content lower than the stoichiometric oxygen content corresponding to a possible valence of the transition metal on a substrate; selectively exposing the resist layer; and developing the resist layer to be patterned into a predetermined form.
9. The nanofabrication method according to claim 8, wherein the resist material comprises an amorphous inorganic material including the oxide.
10. The nanofabrication method according to claim 8, wherein the exposure is performed using ultraviolet or visible light.
11. The nanofabrication method according to claim 10, wherein the ultraviolet or visible light has a wavelength in the range of 150 to 410 nm.
12. The nanofabrication method according to claim 8, wherein the development is performed using at least one of an organic alkaline aqueous solution, an inorganic alkaline aqueous solution, and an acid aqueous solution.
13. The nanofabrication method according to claim 8, wherein the resist layer is formed on a substrate comprising at least one of glass, plastic, silicon, alumina-titanium carbide, and nickel.
14. The nanofabrication method according to claim 13, wherein an intermediate layer having lower heat conductivity than the substrate is formed between the substrate and the resist layer.
15. The nanofabrication method according to claim 14, wherein the intermediate layer is a thin film comprising at least one of amorphous silicon, silicon dioxide, silicon nitride, and alumina.
16. The nanofabrication method according to claim 8, wherein the resist layer is formed by sputtering or evaporation.
17. The nanofabrication method according to claim 16, wherein the sputtering is performed in an oxygen-containing atmosphere with a transition metal target.
18. The nanofabrication method according to claim 8, wherein the transition metal comprises at least one of

Ti, V, Cr, Mn, Fe, Nb, Cu, Ni, Co, Mo, Ta, W, Zr, Ru, and Ag.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-315988  
(P2003-315988A)

(43) 公開日 平成15年11月6日 (2003. 11. 6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>®</sup> (参考)
G 0 3 F 7/004		G 0 3 F 7/004	2 H 0 2 5
7/16		7/16	
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2002-297893 (P2002-297893)

(22) 出願日 平成14年10月10日 (2002. 10. 10)

(31) 優先権主張番号 特願2002-46029 (P2002-46029)

(32) 優先日 平成14年2月22日 (2002. 2. 22)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002185  
ソニー株式会社  
東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 河内山 彰  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 荒谷 勝久  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 100090527  
弁理士 館野 千恵子

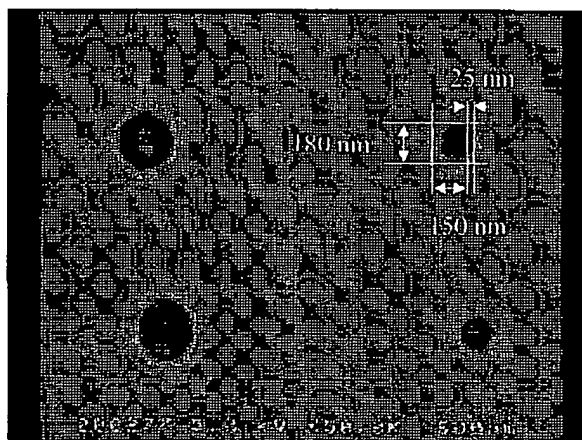
Fターム (参考) 2H025 AB14 AB16 AB17 AC01 AD01  
AD03 BB03 EA06 FA03 FA17

(54) 【発明の名称】 レジスト材料及び微細加工方法

(57) 【要約】

【課題】 電子ビームやイオンビーム等の高価な照射装置を用いることなく、分解能の高い微細加工を実現する。すなわち、既存の露光装置を利用してさらなる極微細加工を実現する。

【解決手段】 WやMoのような遷移金属の不完全酸化物を含んでなるレジスト層を選択的に露光し、現像して所定の形状にパターニングする。ここでいう遷移金属の不完全酸化物とは、遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成より酸素含有量が少ない方向にずれた化合物のこと、すなわち遷移金属の不完全酸化物における酸素の含有量が、上記遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成の酸素含有量より小さい化合物のことである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 遷移金属の不完全酸化物を含むレジスト材料であって、該不完全酸化物は、酸素の含有量が前記遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成の酸素含有量より小さいものであることを特徴とするレジスト材料。

【請求項2】 前記レジスト材料が酸化物を含むアモルファス無機材料であることを特徴とする請求項1記載のレジスト材料。

【請求項3】 上記遷移金属は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Nb、Cu、Ni、Co、Mo、Ta、W、Zr、Ru、Agのうち少なくとも1つであることを特徴とする請求項1記載のレジスト材料。

【請求項4】 上記遷移金属の不完全酸化物が3価の酸化物であり、当該遷移金属の不完全酸化物を組成割合  $A_{1-x}O_x$  (ただし、Aは遷移金属である。) で表したとき、 $0.1 < x < 0.75$  であることを特徴とする請求項3記載のレジスト材料。

【請求項5】 上記遷移金属はMo又はWであることを特徴とする請求項4記載のレジスト材料。

【請求項6】 上記遷移金属の不完全酸化物にはさらに遷移金属以外の他の元素が添加されていることを特徴とする請求項1記載のレジスト材料。

【請求項7】 上記遷移金属以外の他の元素は、Al、C、B、Si、Geのうち少なくとも1つであることを特徴とする請求項6記載のレジスト材料。

【請求項8】 遷移金属の不完全酸化物を含み、該不完全酸化物は、酸素の含有量が前記遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成の酸素含有量より小さいものであるようなレジスト材料よりなるレジスト層を基板上に成膜した後、該レジスト層を選択的に露光し、現像して所定の形状にパターンニングすることを特徴とする微細加工方法。

【請求項9】 前記レジスト材料が酸化物を含むアモルファス無機材料であることを特徴とする請求項8記載の微細加工方法。

【請求項10】 紫外線又は可視光により露光することを特徴とする請求項8記載の微細加工方法。

【請求項11】 上記紫外線又は可視光は、波長150nm～410nmであることを特徴とする請求項10記載の微細加工方法。

【請求項12】 有機アルカリ、無機アルカリ又は酸水溶液のうち少なくとも1種を用いて現像することを特徴とする請求項8記載の微細加工方法。

【請求項13】 ガラス、プラスチック、シリコン、アルミナチタンカーバイド、ニッケルのうち少なくとも1種からなる基板上に上記レジスト層を形成することを特徴とする請求項8記載の微細加工方法。

【請求項14】 前記基板と前記レジスト層との間に、基板よりも熱伝導率が小さい中間層を形成することを特

徴とする請求項13記載の微細加工方法。

【請求項15】 上記中間層は、アモルファスシリコン、二酸化ケイ素、窒化シリコン、アルミナのうち少なくとも1種からなる薄膜であることを特徴とする請求項14記載の微細加工方法。

【請求項16】 スパッタリング法又は蒸着法により上記レジスト層を形成することを特徴とする請求項8記載の微細加工方法。

【請求項17】 上記スパッタリング法は、遷移金属からなるターゲットを用い、酸素含有雰囲気中で行うことを特徴とする請求項16記載の微細加工方法。

【請求項18】 上記遷移金属は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Nb、Cu、Ni、Co、Mo、Ta、W、Zr、Ru、Agのうち少なくとも1つであることを特徴とする請求項8記載の微細加工方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、無機材料からなるレジスト材料及びこのレジスト材料を用いた微細加工方法に関し、特に紫外から可視光領域を露光源とする精度の高い微細加工が可能なレジスト材料及び微細加工方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年の半導体、光学デバイス、磁気デバイス等を微細加工するためのリソグラフィ技術には数十nm程度以下のパターン精度が必須であり、この高精度を実現するために光源、レジスト材料、ステッパ等の様々な分野において精力的な開発が進められている。

【0003】微細加工寸法精度を向上させる手法としては、露光源の波長を短くすることや細く収束された電子線又はイオンビームを採用すること等が有効とされるが、短波長の露光光源や電子線及びイオンビーム照射源を搭載する装置は極めて高価であり、安価なデバイス供給には不向きである。

【0004】そこで、既存の露光装置と同一光源を用いながら加工寸法精度の向上を図る手法として、照明の方法に工夫を施すことや、位相シフトマスクと称される特殊なマスクを用いること等が提案されている。さらに他の手法として、レジストを多層とする方法や、無機レジストを用いる方法等の試みがなされている。

【0005】現在では、例えばノボラック系レジスト、化学増幅レジスト等の有機レジストと、露光源として紫外線とを組み合わせた露光方法が一般的に広く行われている。有機レジストは、汎用性がありフォトリソグラフィの分野で広く用いられているものであるが、分子量が高いことに起因して露光部と未露光部との境界部のパターンが不明瞭となり、微細加工の精度を高める観点では問題がある。

【0006】これに対して、無機レジストは低分子であるので露光部と未露光部との境界部で明瞭なパターンが

得られ、有機レジストに比較して高精度の微細加工を達成する可能性がある。例えば、Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 30 (1991) pp3246において、 $\text{MoO}_3$  や  $\text{WO}_3$  等をレジスト材料として用い、露光源としてイオンビームを用いた微細加工例が紹介されている。また、Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 35 (1996) pp6673においては、 $\text{SiO}_2$  をレジスト材料として用い、露光源として電子ビームを用いる加工例、SPIE Vol. 3424 (1998) pp20にはカルコゲナイドガラスをレジスト材料として用い、露光源として波長476 nm及び波長532 nmのレーザ並びに水銀キセノンランプからの紫外光を用いる方法が紹介されている。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところで、露光源として電子ビームを用いる場合には上述のように多種類の無機レジスト材料を組み合わせることが可能であるが、紫外線又は可視光に対応する材料としては、カルコゲナイド材料の報告があるのみである。これは、カルコゲナイド材料以外にこれまで提案された無機レジスト材料が、紫外線又は可視光に対して透明であるため、吸収が著しく少なく実用上不適であるためと考えられる。

【0008】しかしながら、カルコゲナイド材料は、紫外線又は可視光が利用可能であり既存の露光装置を利用可能という利点を有するものの、 $\text{Ag}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Ag}-\text{As}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}$ 等の人体に有害な材料を含むという問題点がある。

【0009】一方、紫外線又は可視光を用いたフォトリソグラフィ技術は、DRAM (Dynamic Random Access Memory)、Flashメモリ、CPU (Central Processing Unit)、ASIC (Application Specific IC)等の半導体デバイス、磁気ヘッド等の磁気デバイス、液晶、EL (Electro Luminescence)、PDP (Plasma Display Panel)等の表示デバイス、光記録媒体、光変調素子等の光デバイス、等の各種デバイスの作製に多岐にわたって応用されている。これらの中で、コンパクトディスク (CD) (登録商標)、いわゆるDVD等に代表される読み取り専用光ディスクの構造を例に挙げて以下に説明する。

【0010】光ディスクは、情報信号を示すビットやグルーブ等の微細な凹凸パターンが形成された例えばポリカーボネート等の光学的に透明な基板の一面に、アルミニウム等の金属薄膜からなる反射膜が形成され、さらに反射膜上に保護膜が形成された構造を基本的に有する。

【0011】このような光ディスクの微細凹凸パターンは、微細凹凸パターンが高精度に形成されたスタンプを用いて、基板上に忠実に且つ即座に当該パターンを複製するプロセスを経ることにより作製される。ここで、スタンプの作製方法について以下に説明する。

【0012】例えば、表面を十分に平滑にしたガラス基板を回転基台に載置し、ガラス基板を所定の回転数で回

転した状態で、感光性のフォトレジストをガラス基板上に供給して塗布する。次に、ガラス基板を回転させてフォトレジストを延伸し、全面的にスピンコートした状態とする。次に、記録用レーザ光によりフォトレジストを所定のパターンに露光し、情報信号に対応した潜像を形成する。次に、これを現像液で現像し、露光部又は未露光部を除去する。これにより、ガラス基板上に、フォトレジストの所定の凹凸パターンが形成されてなるレジスト原盤が得られる。さらに、電鍍法等の手法によってレジスト原盤の凹凸パターン上に金属を析出させて凹凸パターンを転写し、これをレジスト原盤から剥離することによりスタンプとする。

【0013】そして、作製したスタンプを用いて射出成型法等の従来公知の転写方法によって、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂からなる基板を大量に複製し、さらに反射膜、保護膜等を成膜することにより光ディスクが得られる。

【0014】この光ディスクに記録される情報容量は、如何に高密度でビット又はグルーブを記録できるかによって決定される。すなわち、光ディスクに記録される情報容量は、レジスト層にレーザ光による露光を行って潜像を形成する、いわゆるカッティングにより如何に微細な凹凸パターンを形成できるかによって決定される。

【0015】例えば、読み取り専用DVD (DVD-ROM)においては、スタンプ上に最短ビット長0.4  $\mu\text{m}$ 、トラックピッチ0.74  $\mu\text{m}$ のビット列がスパイラル状に形成されており、このスタンプを金型として作製された直径12 cmの光ディスクの片面に4.7 GBの情報容量を持たせている。

【0016】このような構成の光ディスク作製に必要なレジスト原盤を作製するリソグラフィ工程では、波長413 nmのレーザと、開口数NAとして0.90前後 (例えば0.95)の対物レンズとが用いられている。

【0017】近年の情報通信及び画像処理技術の急速な発展に伴い、上述したような光ディスクにおいても、現在の数倍にも及ぶ記録容量の向上を達成することが課題とされている。例えば、デジタルビデオディスクの延長線上にある次世代光ディスクにおいては、これまでと同じ信号処理方式により直径12 cmの光ディスクの片面に25 GBの情報容量を持たせることが要求される。この要求に応えるためには、最短ビット長を0.17  $\mu\text{m}$ 、トラックピッチを0.32  $\mu\text{m}$ 程度にまで微細化する必要がある。

【0018】ところで、光源の波長を $\lambda$  ( $\mu\text{m}$ )とし、対物レンズの開口数をNAとすると、露光される最短ビット長P ( $\mu\text{m}$ )は、以下の式(1)で表される。なお、Kは比例定数である。

$$P = K \cdot \lambda / \text{NA} \quad \cdots (1)$$

ここで、光源の波長 $\lambda$ 、対物レンズの開口数NAは光源となるレーザ装置の仕様によって決まる項目であり、比

例定数Kはレーザ装置とレジスト層との組み合わせで決まる項目である。

【0019】前記DVD等の光ディスクを作製する場合には、波長 $0.413\mu\text{m}$ 、開口数NAを0.90とすると、最短ピット長が $0.40\mu\text{m}$ であるため、上記式(1)より比例定数 $K=0.87$ となる。

【0020】一般的には、先に述べた極微細ピットの形成は、レーザ波長の短波長化によって達成することが有効とされる。すなわち、片面25GBの高密度光ディスクに要求される最短ピット長 $0.17\mu\text{m}$ 程度を得るためには、比例定数Kを一定とし、例えば $NA=0.95$ の場合、レーザ波長として $\lambda=0.18\mu\text{m}$ の光源が必要である。

【0021】ここで必要となる波長 $0.18\mu\text{m}$ は、次世代半導体リソグラフィ用の光源として開発されている波長 $193\text{nm}$ のArFレーザよりも短波長である。このような短波長を実現する露光装置は、光源となるレーザのみならずレンズ等の光学部品についても特殊なものが必要となり、非常に高価となる。すなわち、露光波長の短波長化と対物レンズの開口数NAの大口径化とによって光学的な解像度を上げて極微細加工に対応する手法は、微細化の進展に伴って既存の露光装置が使用できなくなる代わりに高価な露光装置を導入せざるを得ないために、安価なデバイス供給達成には極めて不向きである。

【0022】そこで本発明はこのような従来の問題点を解決するために提案されたものであり、電子ビームやイオンビーム等の高価な照射装置を用いることなく、高精度の微細加工を実現するレジスト材料を提供することを目的とする。また、このレジスト材料を用いることにより、既存の露光装置を利用してさらなる極微細加工を実現することが可能な微細加工方法を提供することを目的とする。

【0023】

【課題を解決するための手段】先に述べたように、 $\text{MoO}_3$ や $\text{WO}_3$ 等の遷移金属の完全酸化物は従来からレジスト材料として用いられているが、これらは紫外線又は可視光に対して透明であり吸収が著しく小さいので、紫外線又は可視光を露光源とする微細加工が困難である。

【0024】これに対して、本発明者らは検討の結果、遷移金属酸化物の化学量論組成から僅かでも酸素含有量がずれるとこの酸化物の紫外線又は可視光に対する吸収が突然大きくなるとともに、紫外線又は可視光を吸収することによりその化学的性質が変化し、レジスト材料及び微細加工方法への応用が可能であることを見出した。すなわち、これにより上記式(1)において比例定数Kが改善され、最短ピット長Pを小さくすることができる。

【0025】本発明に係るレジスト材料は上述の知見に基づいて考案されたものであり、遷移金属の不完全酸化

物を含むレジスト材料であって、該不完全酸化物は、酸素の含有量が前記遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成の酸素含有量より小さいものであることを特徴とする。

【0026】また、本発明に係る微細加工方法は、遷移金属の不完全酸化物を含み、該不完全酸化物は、酸素の含有量が前記遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成の酸素含有量より小さいものであるようなレジスト材料よりなるレジスト層を基板上に成膜した後、該レジスト層を選択的に露光し、現像して所定の形状にパターニングすることを特徴とする。

【0027】ここでいう遷移金属の不完全酸化物とは、遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成より酸素含有量が少ない方向にずれた化合物のこと、すなわち遷移金属の不完全酸化物における酸素の含有量が、上記遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成の酸素含有量より小さい化合物のことと定義する。

【0028】なお、複数種類の遷移金属を含む場合には、結晶構造のある1種の遷移金属原子の一部が他の遷移金属原子で置換されたものと考えられるが、これら複数種類の遷移金属がとりうる化学量論組成に対して酸素含有量が不足しているか否かで不完全酸化物かどうかを判断することとする。

【0029】本発明のレジスト材料に用いられる遷移金属の不完全酸化物は、紫外線又は可視光に対する吸収を示すので、電子ビームやイオンビーム等の特殊な露光源を用いることなく露光可能である。また、遷移金属の不完全酸化物は低分子であるために、高分子からなる有機レジストに比べて未露光部と露光部との境界が明瞭となるので、これをレジスト材料として用いることにより、高精度なレジストパターンを得ることができる。

【0030】

【発明の実施の形態】以下、本発明を適用したレジスト材料及び微細加工方法について、図面を参照しながら詳細に説明する。

【0031】本発明のレジスト材料は、遷移金属の不完全酸化物である。ここで、遷移金属の不完全酸化物は、遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成より酸素含有量が少ない方向にずれた化合物のこと、すなわち遷移金属の不完全酸化物における酸素の含有量が、上記遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成の酸素含有量より小さい化合物のことと定義する。

【0032】例えば、遷移金属の酸化物として化学式 $\text{MO}_3$ を例に挙げて説明する。化学式 $\text{MO}_3$ の酸化状態を組成割合 $\text{MO}_{1-x}\text{O}_x$ に換算すると、 $x=0.75$ の場合が完全酸化物であるのに対して、 $0 < x < 0.75$ で表される場合に化学量論組成より酸素含有量が不足した不完全酸化物であるといえる。

【0033】また、遷移金属では1つの元素が価数の異なる酸化物を形成可能なものがあるが、この場合には、

遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成より実際の酸素含有量が不足している場合を本発明の範囲内とする。例えばMoは、先に述べた3価の酸化物( $\text{MoO}_3$ )が最も安定であるが、その他に1価の酸化物( $\text{MoO}$ )も存在する。この場合には組成割合 $\text{Mo}_{1-x}\text{O}_x$ に換算すると、 $0 < x < 0.5$ の範囲内であるとき化学量論組成より酸素含有量が不足した不完全酸化物であるといえる。なお、遷移金属酸化物の価数は、市販の分析装置で分析可能である。

【0034】このような遷移金属の不完全酸化物は、紫外線又は可視光に対して吸収を示し、紫外線又は可視光を照射されることでその化学的性質が変化する。この結果、詳細は後に述べるが、無機レジストでありながら現像工程において露光部と未露光部とでエッチング速度に差が生じる、いわゆる選択比が得られる。また、遷移金属の不完全酸化物からなるレジスト材料は、膜粒子サイズが小さいために未露光部と露光部との境界部のパターンが明瞭なものとなり、分解能を高めることができる。

【0035】ところで、遷移金属の不完全酸化物は、酸化の度合いによってそのレジスト材料としての特性が変化する。適宜最適な酸化の度合いを選択する。例えば、遷移金属の完全酸化物の化学量論組成より大幅に酸素含有量が少ない不完全酸化物では、露光工程で大きな照射パワーを要したり、現像処理に長時間を有したりする等の不都合を伴う。このため、遷移金属の完全酸化物の化学量論組成より僅かに酸素含有量が少ない不完全酸化物であることが好ましい。

【0036】レジスト材料を構成する具体的な遷移金属としては、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Nb、Cu、Ni、Co、Mo、Ta、W、Zr、Ru、Ag等が挙げられる。この中でも、Mo、W、Cr、Fe、Nbを用いることが好ましく、紫外線又は可視光により大きな化学的変化を得られるといった見地から特にMo、Wを用いることが好ましい。

【0037】なお、遷移金属の不完全酸化物としては、1種の遷移金属の不完全酸化物の他に、第2の遷移金属を添加したもの、さらに複数種類の遷移金属を添加したもの、遷移金属以外の他の元素が添加されたもの等のいずれも、本発明の範囲に含まれ、特に複数種の金属元素を含むものが好ましい。なお、1種の遷移金属の不完全酸化物の他に、第2の遷移金属を添加したもの、さらに3種以上の遷移金属を添加したものの場合、結晶構造のある1種の遷移金属原子の一部が他の遷移金属原子で置換されたものと考えられるが、これら複数種類の遷移金属がとりうる化学量論組成に対して酸素含有量が不足しているか否かで不完全酸化物かどうかを判断することとする。

【0038】また、遷移金属以外の他の元素としては、Al、C、B、Si、Ge等のうち少なくとも1種を使用可能である。2種以上の遷移金属を組み合わせて用いる

ことで、あるいは遷移金属以外の他の元素を添加することにより、遷移金属の不完全酸化物の結晶粒が小さくなるので、露光部と未露光部との境界部がさらに明瞭となり、分解能の大幅な向上が図られる。また、露光感度を改善することができる。

【0039】なお、上記レジスト材料は、所定の遷移金属を含んだターゲットを用いたAr+O<sub>2</sub> 雰囲気中のスパッタリング法によって作製すればよい。例えば、チャンバー内への導入ガスの全流量に対してO<sub>2</sub>を5~20%とし、ガス圧は通常のスパッタリングのガス圧(1~10Pa)とする。

【0040】次に、上述のレジスト材料を用いた微細加工方法について説明する。

【0041】本発明の微細加工方法は、例えば、遷移金属の不完全酸化物からなるレジスト材料を基板上に成膜してレジスト層を形成する工程と、レジスト層に選択的に露光して感光される工程と、レジスト層を現像によって所定のパターンにする工程とからなる。以下では、光ディスク用のレジスト原盤のカッティング工程に本発明の微細加工方法を適用した例について説明する。勿論、本発明の微細加工方法は以下の例に限定されず、半導体装置、光学デバイス、表示デバイス、磁気デバイス等の様々な電子デバイスの微細加工に応用可能であることは言うまでもない。

【0042】[レジスト層形成工程] 先ず、表面が十分に平滑とされた基板上に、遷移金属の不完全酸化物からなるレジスト層を成膜する。具体的な成膜方法としては、例えば遷移金属の単体からなるスパッタターゲットを用いて、アルゴン及び酸素雰囲気中でスパッタリング法により成膜を行う方法が挙げられる。この場合には、真空雰囲気中の酸素ガス濃度を変えることにより、遷移金属の不完全酸化物の酸化度合いを制御できる。2種類以上の遷移金属を含む遷移金属の不完全酸化物をスパッタリング法により成膜する場合には、異なる種類のスパッタターゲット上で基板を常に回転させることにより複数種類の遷移金属を混合させる。混合割合は、それぞれのスパッタ投入パワーを変えることにより制御する。

【0043】また、先に述べた金属ターゲットを用いた酸素雰囲気中のスパッタリング法その他、予め所望量の酸素を含有する遷移金属の不完全酸化物からなるターゲットを用いて通常のアルゴン雰囲気中でスパッタリングを行うことによっても、遷移金属の不完全酸化物からなるレジスト層を同様に成膜できる。

【0044】さらに、スパッタリング法その他、蒸着法によっても遷移金属の不完全酸化物からなるレジスト層を容易に成膜可能である。

【0045】基板としては、ガラス、ポリカーボネート等のプラスチック、シリコン、アルミナチタンカーバイド、ニッケル等を用いることができる。

【0046】レジスト層の膜厚は任意に設定可能である

が、例えば10nm～80nmの範囲内とすることができ。

【0047】[レジスト層露光工程]次に、レジスト層の成膜が終了した基板(以下、レジスト基板1と称する)を、図1に示される露光装置のターンテーブル11にレジスト成膜面が上側に配置されるようにセットする。

【0048】この露光装置は、レジスト層が露光される例えばレーザ光を発生するビーム発生源12が設けられ、これよりのレーザ光が、コリメータレンズ13、ビームスプリッタ14及び対物レンズ15を通じてレジスト基板1のレジスト層にフォーカシングされて照射する構成を有する。また、この露光装置は、レジスト基板1からの反射光をビームスプリッタ14及び集光レンズ16を介して分割フォトディテクタ17上で結ぶ構成を有する。分割フォトディテクタ17は、レジスト基板1からの反射光を検出し、この検出結果から得られるフォーカス誤差信号18を生成し、フォーカスアクチュエータ19に送る。フォーカスアクチュエータ19は、対物レンズ15の高さ方向の位置制御を行うものである。ターンテーブル11には送り機構(図示は省略する。)が設けられており、レジスト基板1の露光位置を精度良く変えることができる。また、この露光装置においては、データ信号20、反射光量信号21、及びトラッキング誤差信号22とに基づいて、レーザ駆動回路23がビーム発生源12を制御しながら露光又はフォーカシングを行う。さらに、ターンテーブル11の中心軸にはスピンドルモータ制御系24が設けられ、光学系の半径位置と所望の線速度とに基づいて、最適なスピンドル回転数を設定しスピンドルモータの制御を行う。

【0049】従来の有機レジストからなるレジスト層に対する露光工程では、露光に用いる光源自身でレジスト層にフォーカスをかけることは行われなかった。これは、有機レジストの露光に対する化学的性質の変化が連続的であるため、フォーカスに必要な程度の微弱光であっても、その光の照射によって有機材料からなるレジスト層に不要な露光が行われるためである。このため、有機レジストが感度を有しない波長の光源、例えば波長633nmの赤色の光源を別途用意し、その光でフォーカシングを行っていた。このように、従来の有機レジスト用の露光装置は、2つの異なる波長の光源を用いるため、波長分離が可能な光学系を設けざるを得ないので光学系が非常に複雑となることや、そのコストが増加する等の欠点を有する。さらに、従来の有機レジスト用の露光装置では、対物レンズの高さ位置制御に用いられるフォーカス誤差信号の分解能が検出に用いる光源(例えば波長633nm)の波長に比例するために、露光に用いる光源で得られる分解能が得られず、精度が高く安定したフォーカシングを行えないといった問題を有する。

【0050】これに対して、無機レジストである本発明

のレジスト材料は、図2に露光に用いる光源の照射パワーと、露光部と未露光部とでのエッチング速度の差(コントラスト)との関係を示すように、露光に対する化学的性質の変化が極めて急峻である。すなわち、露光が開始される照射閾値パワーP0未満の照射パワーに対しては、繰り返しの照射に対しても不要な露光が行われないため、P0未満の照射パワーによって露光光源自身でフォーカシングをかけることが可能となる。したがって、本発明の微細加工方法では、波長分離を行う光学系が不要となり露光装置の低コスト化を達成するとともに、露光波長に相当する高精度なフォーカシングを実現して正確な微細加工を達成できる。また、無機レジストである本発明のレジスト材料では、照射閾値パワーP0未満の微弱光では露光されないため、通常の有機レジストを用いるプロセスで必要とされる室内照明の紫外光のカットも不要となる。

【0051】上述のように、照射閾値パワーP0未満の光を用いてフォーカシングをかけた後、所望の半径位置にターンテーブル11を移動させる。ここでは、対物レンズ15等の光学系の面内方向の位置を固定し、ターンテーブル11を移動させることによってレジスト基板1の露光位置を変えることとするが、勿論、レジスト基板1を載置したターンテーブル11を固定し光学系の位置を変えてもかまわない。

【0052】そして、ビーム発生源12からレーザ光を照射すると同時にターンテーブル11を回転させて、レジスト層に対して露光を行う。この露光は、ターンテーブル11を回転させながら、レジスト基板1の半径方向にターンテーブル11を連続的に僅かな距離ずつ移動させることによって、微細凹凸の潜像、すなわち記録用ディスクの場合はスパイラル状の案内溝を形成する。また、光ディスクの場合には、微細凹凸の潜像として情報データ用凹凸ビット及び案内溝の蛇行を形成する。また、磁気ハードディスク等の同心円状のトラックが用いられるディスクを作製する際には、ターンテーブル11又は光学系を連続的ではなくステップ的に送ることにより対応可能である。

【0053】上述のような設定により、情報データに応じてビット又は案内溝に対応した照射閾値パワーP0以上の所望のパワーの照射パルス又は連続光を、レジスト基板1の所望な位置から順次レジスト層に照射し、露光を行う。照射パルスの例を、図3(a)及び図3(b)に示し、連続光の例を図3(c)に示す。

【0054】本発明の遷移金属の不完全酸化物からなるレジスト材料は、照射閾値パワーP0以上の紫外線又は可視光の照射によってその化学的性質が変化し、アルカリ又は酸に対するエッチング速度が露光部と未露光部とで異なる、いわゆる選択比を得ることができる。

【0055】このとき、照射パワーを低くする程短く且つ狭いビットの形成が可能であるが、極端に照射パワー

を低くすると照射閾値パワーに近づくために安定したパターン形成が困難となる。このため、最適な照射パワーを適宜設定して露光する必要がある。

【0056】なお、本発明者らは、本発明のレジスト材料と、波長660nmの赤色半導体レーザ、波長185nm、254nm、及び405nm程度にピークを有する水銀ランプからの露光とを組み合わせることによって選択比が得られ、微細なビットパターンを形成可能であることを実際に確認した。

【0057】[レジスト層現像工程]次に、このようにしてパターン露光されたレジスト基板1を現像することにより、所定の露光パターンに応じたビット又は案内溝の微細凹凸が形成されてなる光ディスク用のレジスト原盤が得られる。

【0058】現像処理としては、酸又はアルカリ等の液体によるウェットプロセスによって選択比を得ることが可能であり、使用目的、用途、装置設備等によって適宜使い分けることが可能である。ウェットプロセスに用いられるアルカリ現像液としてはテトラメチルアンモニウム水酸化溶液、KOH、NaOH、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 等の無機アルカリ水溶液等を用いることができ、酸現像液としては、塩酸、硝酸、硫酸、燐酸等を用いることができる。また、本発明者らは、ウェットプロセスの他、プラズマ又は反応性イオンエッチング(Reactive Ion Etching:RIE)と呼ばれるドライプロセスによっても、ガス種及び複数のガスの混合比を調整することにより現像が可能であることを確認した。

【0059】ここで、露光感度の調整方法について説明する。例えば化学式 $\text{W}_{1-x}\text{O}_x$ で表される遷移金属の酸化物を組成割合 $\text{W}_{1-x}\text{O}_x$ に換算した場合、 $x$ は0.1より大、0.75未満の範囲内で良好な露光感度が得られる。このとき、 $x=0.1$ は、露光工程における大きな照射パワーを要したり、現像処理に長時間を有したりする等の不都合が発生する臨界値である。また、 $x$ を0.4~0.7程度とすることで最も高い露光感度が得られる。

【0060】また、化学式 $\text{MoO}_3$ で表される遷移金属の酸化物を組成割合 $\text{Mo}_{1-x}\text{O}_x$ に換算した場合、 $x$ は0.1より大、0.75未満の範囲内で良好な露光感度が得られる。このとき、 $x=0.1$ は、露光工程における大きな照射パワーを要したり、現像処理に長時間を有したりする等の不都合が発生する臨界値である。また、 $x$ を0.4~0.7程度とすることで最も高い露光感度が得られる。

【0061】また、化学式 $\text{MoO}$ で表される遷移金属の酸化物を組成割合 $\text{Mo}_{1-x}\text{O}_x$ に換算した場合、 $x$ は0.1より大、0.5未満の範囲内で良好な露光感度が得られる。このとき、 $x=0.1$ は、露光工程における大きな照射パワーを要したり、現像処理に長時間を有したりする等の不都合が発生する臨界値である。

【0062】レジスト材料の露光感度が高い程、露光時の照射パワーを低減できる他、パルス幅又は線速度に対応する露光時間を短くできる等の利点を有するが、逆に感度が高すぎるとフォーカス設定時に不要な露光を生じる、又はプロセス室照明環境により悪影響を受けるといった不都合が生じるため、用途によって最適な露光感度を適宜選択する。本発明のレジスト材料の露光感度の調整には、酸素含有量を増減することの他に、遷移金属の不完全酸化物に第2の遷移金属を添加することが有効である。例えば、 $\text{W}_{1-x}\text{O}_x$ にMoを添加することにより、露光感度を約30%程度改善することができる。

【0063】また、露光感度の調整は、レジスト材料の組成を変化させる他に、基板材料を選択することや、基板に露光前処理を施すことによっても可能である。実際に、石英、シリコン、ガラス、及びプラスチック(ポリカーボネート)を基板として用いた場合の、基板種類の違いによる露光感度の違いを調べたところ、基板の種類により露光感度が異なり、具体的にはシリコン、石英、ガラス、プラスチックの順に感度が高いことが確認された。この順序は、熱伝導率の順に対応しており、熱伝導率が小さい基板ほど露光感度が良好となる結果であった。これは、熱伝導率が小さい基板ほど、露光時の温度上昇が著しいため、温度上昇に伴ってレジスト材料の化学的性質が大きく変化するためと考えられる。

【0064】露光前処理としては、基板とレジスト材料との間に中間層を形成する処理、熱処理、紫外線照射する処理などがある。とくに、単結晶シリコンからなるシリコンウエハのように熱伝導率が高い基板を用いる場合には、中間層として熱伝導率の比較的低い層を基板上に形成することによって、露光感を適切に改善することができる。中間層によって露光時のレジスト材料への熱の蓄積が改善されるためである。なお、その中間層を構成する熱伝導率の低いものとして、アモルファスシリコン、二酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )、窒化シリコン( $\text{SiN}$ )、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )などが適している。また、その中間層はスパッタリング法やその他の蒸着法によって形成すればよい。

【0065】また、石英基板上に厚さ5 $\mu\text{m}$ の紫外線硬化樹脂をスピコートした後紫外線の照射により液状樹脂を硬化させた基板では、その露光感度が未処理の石英基板に比べて改善していることが確認された。これも、紫外線硬化樹脂の熱伝導率がプラスチック程度に低いことから説明可能と考えられる。

【0066】また、熱処理、紫外線照射等の露光前処理によっても露光感度の改善が可能である。これらの露光前処理を施すことによって、不完全ではあるもののある程度本発明のレジスト材料の化学的性質が変化するためと考えられる。

【0067】上述のように、材料組成、現像条件、基板の選択等によって、種々の特性を有する遷移金属の不完



全酸化物からなるレジストを機能させることが可能であるが、さらにレジスト材料としての応用範囲を拡大する観点から、2層レジスト法は極めて有効である。以下に、2層レジスト法の概要を図4を参照しながら説明する。

【0068】先ず、本発明の遷移金属の不完全酸化物からなる第1のレジスト層30を堆積させる前に、図4(a)に示すように基板31上にこの第1のレジスト層30を構成する遷移金属の不完全酸化物との間で非常に高い選択比が得られる材料を堆積させて第2のレジスト層32とする。

【0069】次に、図4(b)に示すように、第1のレジスト層30に対して露光及び現像処理を施し、第1のレジスト層30をパターンニングする。

【0070】次に、第1のレジスト層30からなるパターンをマスクとして、第2のレジスト層32に選択比の高いエッチング条件でエッチングを行う。これにより、図4(c)に示すように、第1のレジスト層30のパターンを第2のレジスト層32に転写する。

【0071】最後に、第1のレジスト層30を除去することにより、図4(d)に示すように第2のレジスト層32のパターンニングが完了する。

【0072】なお、2層レジスト法に本発明を適用する場合には、例えば基板として石英を用い、第2のレジスト層としてCr等の遷移金属を用い、フロン系のガスを用いてRIE、プラズマエッチング等を行うことにより、第1のレジスト層を構成する遷移金属の不完全酸化物と第2のレジスト層との間ではほぼ無限大の選択比が得られる。

【0073】以上説明したように、本発明の微細加工方法では、先に述べた遷移金属の不完全酸化物からなるレジスト材料を用いるので、無機レジストを用いながら、紫外線又は可視光と組み合わせて露光可能であるという利点を有する。これは、紫外線又は可視光に対して光学的に透明であるためにこれらを露光源として利用できず電子ビームやイオンビーム等の高価な露光装置が必要不可欠となる従来の無機レジストとは全く異なることである。

【0074】また、描画速度の速い紫外線又は可視光を使用可能であるので、電子ビームを用いる従来の無機レジストを用いた微細加工方法に比べて、露光に要する時間を大幅に短縮することができる。

【0075】また、遷移金属の不完全酸化物からなる無機レジスト材料を用いるので、露光部と未露光部との境界部のパターンが明瞭となり、高精度な微細加工を実現する。また、露光時に露光源そのものでフォーカシングを行うことができるので、高い分解能を得ることができる。

【0076】このように、本発明の微細加工方法は、微細なパターンを形成するにあたって、 $P = K \cdot \lambda / NA$

で表される関係のうち比例定数Kを低下させる手法であって、露光波長 $\lambda$ を短波長化し対物レンズの開口数NAを大口径化して微細加工を実現する従来の手法とは異なり、既存の露光装置を利用してさらなる微細化を進めることができる。具体的には、本発明によれば比例定数Kを0.8未満とすることが可能であり、被加工物の最小微細加工周期 $f$ を以下のように小さくすることができるのである。 $f < 0.8 \lambda / NA$

【0077】したがって、本発明によれば、既存の露光装置をそのまま利用した安価なデバイス供給と、これまで以上の極微細加工の実現とを同時に達成することが可能である。

【0078】

【実施例】以下、本発明を適用した具体的な実施例について、実験結果に基づいて説明する。

【0079】＜実施例1＞実施例1では、レジスト材料としてWの3価の不完全酸化物を用い、光ディスク用レジスト原盤を実際に作製した。

【0080】先ず、十分に平滑化されたガラス基板上に、スパッタリング法によりWの不完全酸化物からなるレジスト層を均一に成膜した。このとき、Wの単体からなるスパッタターゲットを用い、アルゴンと酸素との混合雰囲気中でスパッタリングを行い、酸素ガス濃度を変えてWの不完全酸化物の酸化度合いを制御した。

【0081】堆積したレジスト層をエネルギー分散型X線検出装置(Energy Dispersive X-ray spectrometer: EDX)にて解析したところ、組成割合 $W_{1-x}O_x$ で表したときに $x = 0.63$ であった。また、レジスト層の膜厚は40nmとした。また、屈折率の波長依存性は、分光エリプソメトリック法により測定した。

【0082】レジスト層の成膜が終了したレジスト基板を、図1に示す露光装置のターンテーブル上に載置した。そしてターンテーブルを所望の回転数で回転させながら照射閾値パワー未満のレーザを照射し、レジスト層にフォーカスが合うようにアクチュエータにて対物レンズの高さ方向の位置を設定した。

【0083】次に、光学系を固定した状態で、ターンテーブルに設けられた送り機構により所望の半径位置にターンテーブルを移動させ、情報データに応じてピットに対応する照射パルスをレジスト層に照射し、レジスト層を露光する。このとき、ターンテーブルを回転させたままレジスト基板の半径方向にターンテーブルを連続的に僅かな距離にて移動させながら、露光を行う。なお、露光波長を0.405nmとし、露光光学系の開口数NAを0.95とした。また、露光時の線速度を2.5m/sとし、照射パワーを6.0mWとした。

【0084】次に、露光の終了したレジスト基板を、アルカリ現像液によるウェットプロセスにより現像した。この現像工程では、レジスト基板を現像液に浸したまま、エッチングの均一性を向上させるために超音波を加



えた状態で現像を行い、現像終了後には純水及びイソプロピルアルコールにより充分に洗浄し、エアブロー等で乾燥させてプロセスを終了した。アルカリ現像液としてはテトラメチルアンモニウム水酸化溶液を用い、現像時間は30分とした。

【0085】図5に、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) にて観察した現像後のレジストパターンを示す。図5では、ビット部分が露光部に対応し、未露光部のレジスト層に対して凹となっている。このように、Wの不完全酸化物からなるレジスト材料は、いわゆるポジティブタイプのレジストとなる。すなわち、Wの不完全酸化物からなるレジスト層において、未露光部のエッチング速度は、露光部のエッチング速度に比較して遅いため、未露光部のレジスト層は成膜後の膜厚を現像後も殆ど維持した。これに対して露光部のレジスト層はエッチングにより除去され、露光部においてはガラス基板の表面が露出することとなった。

【0086】なお、図5に示す4つのビットのうち、最小のビットは、幅 $0.15\mu\text{m}$ であり、長さ $0.16\mu\text{m}$ であった。このように、本発明のレジスト材料を用いた微細加工方法によって、従来の有機レジストで期待されるビット幅 $0.39\mu\text{m}$ と比較して著しい解像度の向上が可能であるとわかる。また、図5から、ビットのエッジが非常に明瞭なものとなっていることもわかる。

【0087】また、現像後のビットの幅及び長さは、露光光源の照射パワー及びパルス幅によって変動することがわかった。

【0088】＜実施例2＞実施例2では、レジスト材料としてMoの3価の不完全酸化物を用い、光ディスク用レジスト原盤を実際に作製した。

【0089】スパッタターゲットとしてMoを用いたこと以外は実施例1とほぼ同様の工程を経ることにより、Moの不完全酸化物からなるレジスト層をガラス基板上に堆積させ、このレジスト層を露光・現像して図6に示すようなビットを形成した。なお、堆積したレジスト層をEDXにて解析したところ、組成割合 $\text{Mo}_{1-x}\text{O}_x$ で表したときに $x=0.59$ であった。

【0090】Moの不完全酸化物からなるレジスト層では、Wの不完全酸化物とは逆に、Moの不完全酸化物がテトラメチルアンモニウム水酸化溶液に対してネガティブタイプのレジストとして作用するため、図6に示すように未露光部に対して露光部のビット部分が凸状となる。

【0091】＜比較例1＞比較例1では、レジスト材料としてWの完全酸化物 $\text{WO}_3$ を用いて光ディスク用レジスト原盤の作製を試みた。

【0092】先ず、スパッタリング法により、ガラス基板上に、Wの完全酸化物からなるレジスト層を堆積した。堆積したレジスト層をEDXにて分析したところ、組成割合 $\text{W}_{1-x}\text{O}_x$ で表したときに $x=0.75$ であ

った。なお、透過型電子線顕微鏡による電子線回折の解析結果より、 $\text{WO}$ 不完全酸化物の露光前の結晶状態はアモルファスであることが確認された。

【0093】このレジスト層を実施例1及び実施例2と同等又は十分に強い照射パワーで露光したが、1より大きな選択比が得られず、所望のビットパターンの形成ができなかった。つまり、Wの完全酸化物が露光源に対して光学的に透明であるため、吸収が小さく、レジスト材料の化学的变化を生じせしめるに至らないのである。

【0094】＜比較例2＞比較例2では、レジスト材料としてMoの完全酸化物 $\text{MoO}_3$ を用いて光ディスク用レジスト原盤の作製を試みた。

【0095】先ず、スパッタリング法により、ガラス基板上に、Moの完全酸化物からなるレジスト層を堆積した。堆積したレジスト層をEDXにて分析したところ、組成割合 $\text{W}_{1-x}\text{O}_x$ で表したときに $x=0.75$ であった。

【0096】このレジスト層を実施例1及び実施例2と同等又は十分に強い照射パワーで露光したが、20.1より大きな選択比が得られず、所望のビットパターンの形成ができなかった。つまり、Moの完全酸化物も、Wの場合と同様に露光源に対して光学的に透明であるため、吸収が小さく、レジスト材料の化学的变化を生じせしめるに至らないのである。

【0097】＜実施例3＞実施例3では、レジスト材料としてWの3価とMoの3価との不完全酸化物を用いて光ディスク用レジスト原盤を実際に作製し、最終的に光ディスクを作製した。その製造工程の概略を図7に示す。

【0098】先ず、シリコンウエハを基板100とし、その基板上に、スパッタリング法によりアモルファスシリコンからなる中間層101を80nmの膜厚で均一に成膜した。ついで、その上にスパッタリング法によりWとMoとの不完全酸化物からなるレジスト層102を均一に成膜した(図7(a))。このとき、WとMoとの不完全酸化物からなるスパッタターゲットを用い、アルゴン雰囲気中でスパッタリングを行った。このとき、堆積したレジスト層をEDXにて解析したところ、成膜されたWとMoとの不完全酸化物におけるWとMoとの比率は80:20であり、酸素の含有率は60at.%であった。また、レジスト層の膜厚は55nmであった。なお、透過型電子線顕微鏡による電子線回折の解析結果より、 $\text{WMoO}$ 不完全酸化物の露光前の結晶状態はアモルファスであることが確認された。

【0099】レジスト層の露光工程以降は、露光条件以外は実施例1と同じ条件で処理を行い、光ディスク用レジスト原盤103を作製した(図7(b)、(c))。実施例3における露光条件を以下に示す。

- ・露光波長:  $0.405\text{nm}$
- ・露光光学系の開口数NA: 0.95

・変調：17PP  
 ・ビット長：112nm  
 ・トラックピッチ：320nm  
 ・露光時の線速度：4.92m/s  
 ・露光照射パワー：6.0mW  
 ・書込方式：相変化ディスクと同様な簡易書込み方式  
 【0100】図8に、SEMにて観察した現像後の光ディスク用レジスト原盤のレジストパターンの一例を示す。WとMoとの不完全酸化物からなるレジスト材料はポジティブタイプのレジストとなり、図8ではビット部分が露光部に対応し、未露光部のレジスト層に対して凹となっている。また、形成されたビット長(径)は約130nmであり、片面25GBの高密度光ディスクに要求される最短ビット長170nm(0.17μm)以下を達成していることが確認された。さらに、レジストパターンとして、ビット列方向に300nmピッチ、トラック方向に320nmピッチの一定のピッチで同一形状のビットが形成されている様子が観察され、安定したビット形成が可能であることが確認された。

【0101】つぎに、電鍍法によってレジスト原盤の凹凸パターン面上に金属ニッケル膜を析出させ(図7(d))、これをレジスト原盤から剥離させた後に所定の加工を施し、レジスト原盤の凹凸パターンが転写された成型用スタンプ104を得た(図7(e))。

【0102】その成型用スタンプを用いて射出成型法によって熱可塑性樹脂であるポリカーボネートからなる樹脂製ディスク105を複製した(図7(f))。ついで、その樹脂製ディスクの凹凸面にAl合金の反射膜106(図7(h))と膜厚0.1mmの保護膜107とを成膜することにより12cm径の光ディスクを得た(図7(i))。なお、以上のレジスト原盤から光ディスクを得るまでの工程は従来公知の技術で製造した。

【0103】図9に、SEMにて観察した上記光ディスク表面のビットパターンの一例を示す。ここでは、150nm長のビット、幅130nmの線状のビットなどが実際の信号パターンに対応する状態でビットが形成されており、記録容量25GBの光ディスクとなっていることが確認された。

【0104】つぎに、上記光ディスクを以下の条件で読出し、そのRF信号をアイパターンとして得て、信号評価を行った。その結果を図10に示す。

・トラッキングサーボ：プッシュプル法  
 ・変調：17PP  
 ・ビット長：112nm  
 ・トラックピッチ：320nm  
 ・読出し線速度：4.92m/s  
 ・読出し照射パワー：0.4mW

【0105】読出したままのアイパターン(図10(a))についてコンベンショナル・イコライゼーション処理を行なったアイパターン(図10(b))におけ

るジッタ値は8.0%、リミット・イコライゼーション処理を行なったアイパターン(図10(c))におけるジッタ値は4.6%と十分に低い値となっており、記録容量25GBのROMディスクとして実用上問題のない良好な結果が得られた。

【0106】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明に係るレジスト材料は、紫外線又は可視光に対する吸収を示す遷移金属の不完全酸化物からなるので、紫外線又は可視光を露光源とする既存の露光装置にて露光が可能である。また、本発明によれば、分子サイズの小さい遷移金属の不完全酸化物をレジスト材料として用いるので、良好なエッジパターンを得られ、高精度なパターンングが可能となる。

【0107】したがって、このようなレジスト材料を用いた微細加工方法では、安価なデバイス供給と、これまで以上の極微細加工とを両立することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用した微細加工方法に用いられる露光装置を模式的に表す図である。

【図2】本発明のレジスト材料からなるレジスト層を露光した場合における、露光に用いる光源の照射パワーと、露光部と未露光部とでのエッチング速度の差との関係を示す特性図である。

【図3】露光工程における照射パターンの例を示す特性図である。(a)及び(b)は、照射パルスの例であり、(c)は、連続光の例である。

【図4】2層レジストの工程を示す要部概略断面図である。(a)は第1のレジスト層及び第2のレジスト層成膜工程であり、(b)は第1のレジスト層パターンニング工程であり、(c)は第2のレジスト層エッチング工程であり、(d)は第1のレジスト層除去工程である。

【図5】現像後のWの不完全酸化物からなるレジスト層を、SEMにて観察した写真である。

【図6】現像後のMoの不完全酸化物からなるレジスト層を、SEMにて観察した写真である。

【図7】本発明に係る微細加工方法を適用した光ディスクの製造工程図である。

【図8】現像後のWとMoとの不完全酸化物からなるレジスト層を、SEMにて観察した写真である。

【図9】実施例3において製造された記録容量25GBの光ディスク表面のビットパターンをSEMにて観察した写真である。

【図10】実施例3において製造された記録容量25GBの光ディスクの信号評価結果を示す図である。

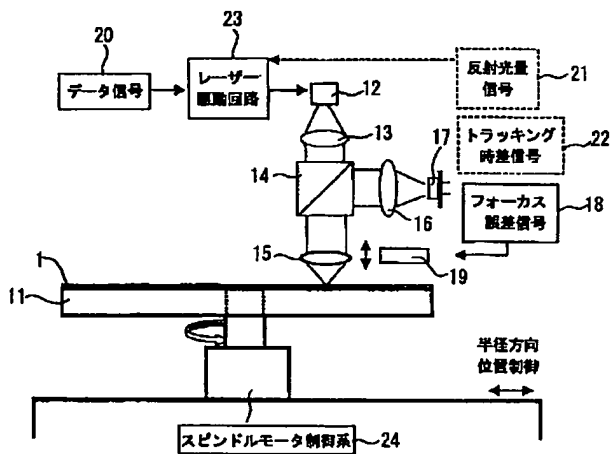
【符号の説明】

- 1 レジスト基板
- 11 ターンテーブル
- 12 ビーム発生源
- 13 コリメータレンズ

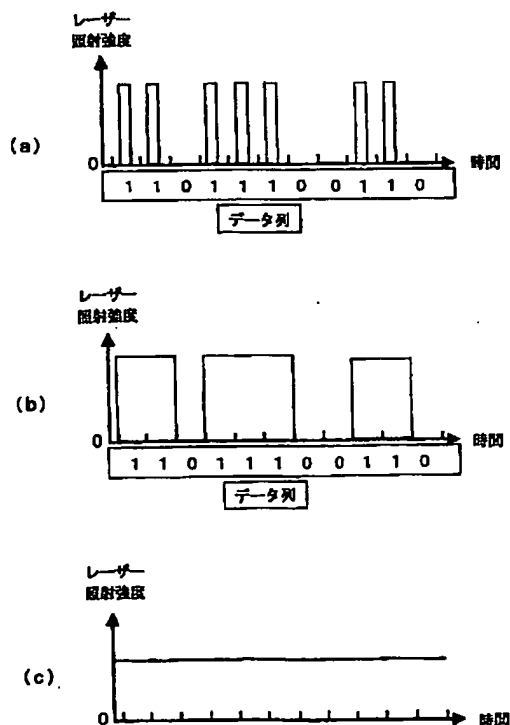
- 14 ビームスプリッタ
- 15 対物レンズ
- 16 集光レンズ
- 17 分割フォトディテクタ
- 18 フォーカス誤差信号
- 19 フォーカスアクチュエータ
- 20 データ信号
- 21 反射光量信号
- 22 トラッキング誤差信号
- 23 レーザ駆動回路

- 24 スピンドルモータ制御系
- 100 基板
- 101 中間層
- 102 レジスト層
- 103 レジスト原盤
- 104 スタンパ
- 105 樹脂製ディスク
- 106 反射膜
- 107 保護膜

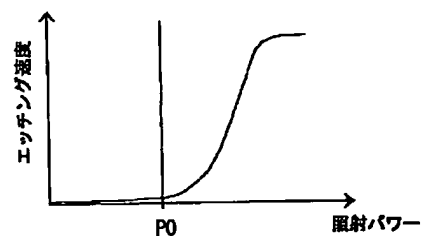
【図1】



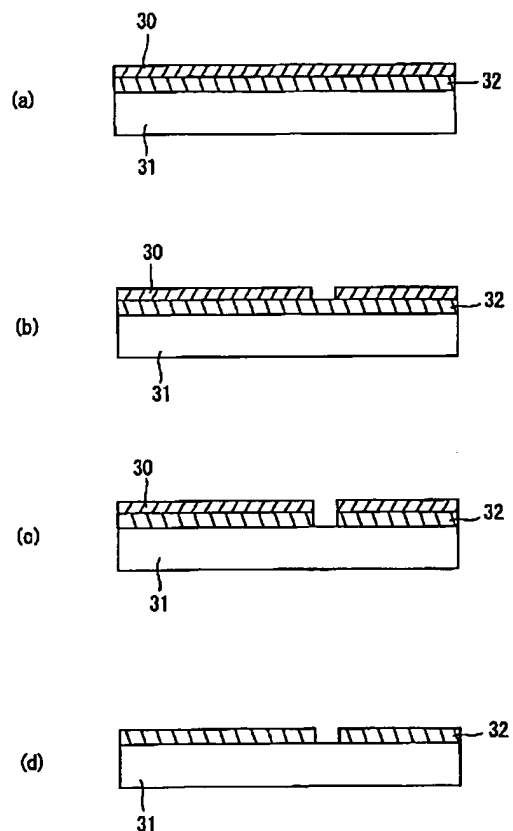
【図3】



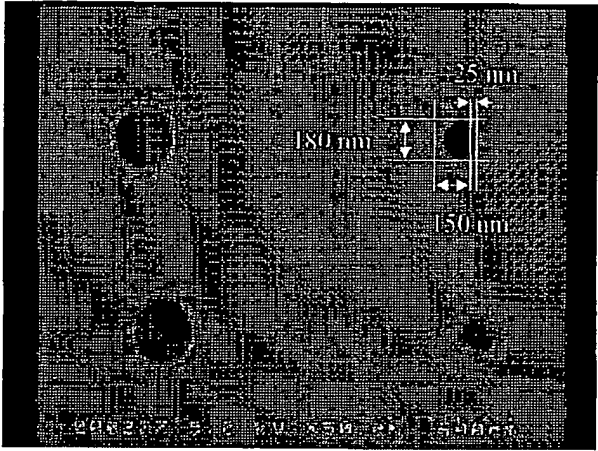
【図2】



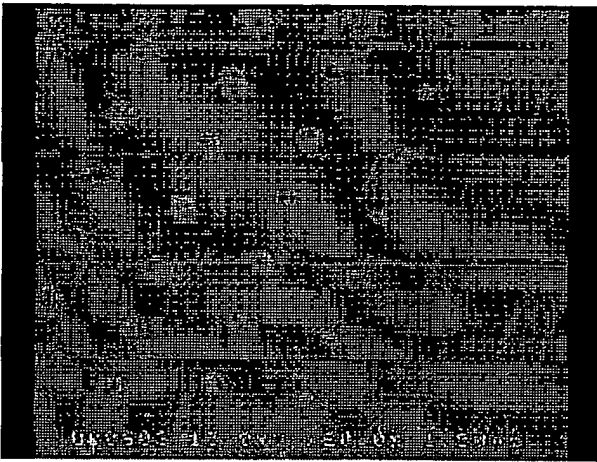
【図4】



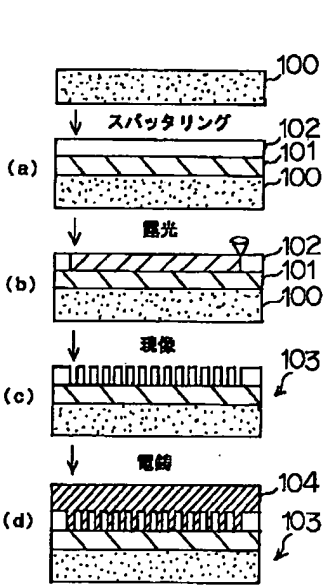
【図5】



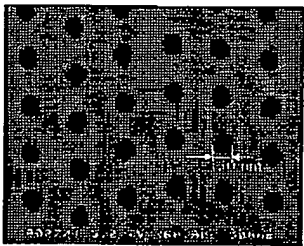
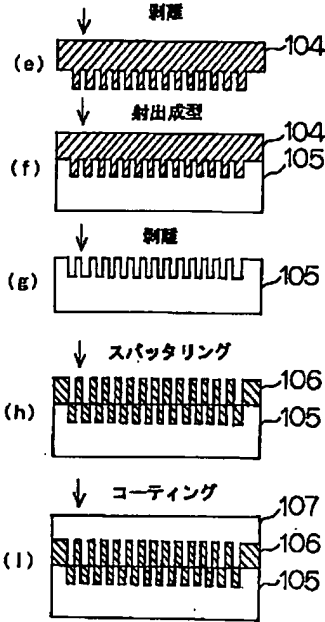
【図6】



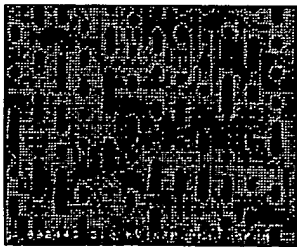
【図7】



【図8】

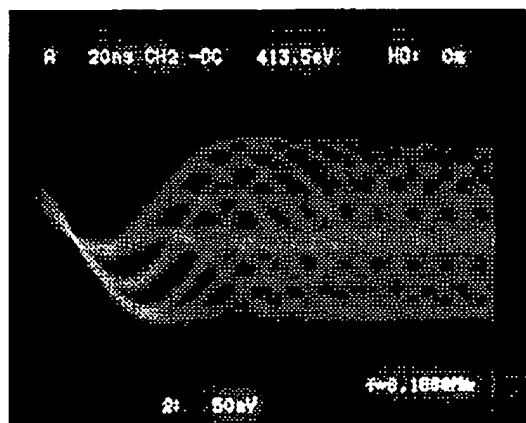


【図9】

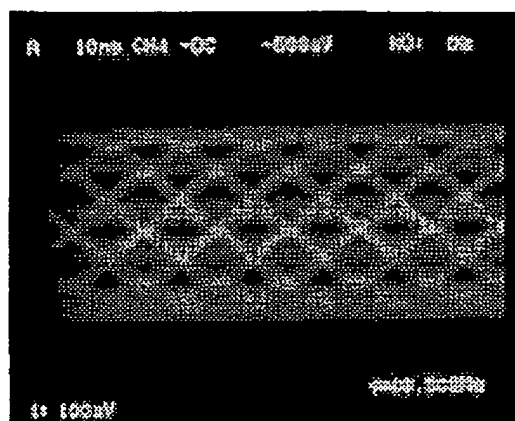


【図10】

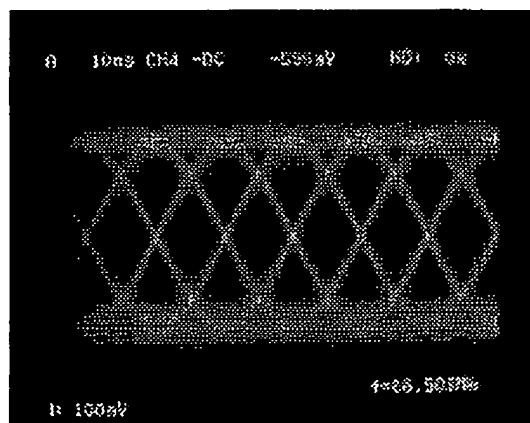
(a)



(b)



(c)



000000

